N° d'ordre : 138

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

François CARMONA

INGÉNIEUR E. S. E. R. B.

MAÎTRE EN ÉLECTRONIQUE ET AUTOMATIQUE

Étude par Résonance Paramagnétique Électronique entre 4,2 et 300° K d'une famille de noirs de carbone

---

Soutenue le 4 janvier 1971, devant la Commission d'Examen :

M. A. MARCHAND	Président du Conseil Transitoire de Gestion de la Faculté des Sciences de Bordeaux, Professeur....	*Président.*
M. A. PACAULT	Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..	*Examinateurs.*
M. P. DELHAES	Docteur ès Sciences	

— 1971 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543508_0023

N° d'ordre : 138

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

François CARMONA

INGÉNIEUR E. S. E. R. B.
MAÎTRE EN ÉLECTRONIQUE ET AUTOMATIQUE

Étude par Résonance Paramagnétique Électronique entre 4,2 et 300° K d'une famille de noirs de carbone

Soutenue le 4 janvier 1971, devant la Commission d'Examen :

M. A. MARCHAND	Président du Conseil Transitoire de Gestion de la Faculté des Sciences de Bordeaux, Professeur....	*Président.*
M. A. PACAULT	Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..	*Examinateurs.*
M. P. DELHAES	Docteur ès Sciences	

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université
de Bordeaux

—

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires : M. BRUS
M. CALAS

Président du Conseil Transitoire de Gestion : M. MARCHAND

Professeurs honoraires :

M. KASTLER..... Professeur à la Sorbonne
M. PISOT..... Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN..... Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX
M. CAU
M. GENEVOIS

Professeurs :

M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. DAVID	Physiologie végétale
M. BLAIZOT	Physiologie de la nutrition
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la Physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique

M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
Mlle LAFFITTE	Physique
M. CLIN	Géologie
M. DESTRIAU	Chimie
M. BOTHOREL	Chimie
M. BLONDEL	Mathématiques
M. LOCHET	Physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. ANDRE	Zoologie et physiologie animale
M. AUROUZE	Hydrogéologie
M. HAUGAZEAU	Informatique
M. FRESNEL	Calcul infinitésimal
M. MURAOUR	Océanographie
M. SIMONOFF	Radiochimie
M. SOURISSEAU	Chimie
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
M. BARAUD	Chimie biologique
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. EMBERGER	Géologie
M. CHARRU	Physique
M. BARETS	Biologie animale
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. RIBEREAU-GAYON P.	Chimie oenologique
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
M. MOYES	Géologie
M. BERNET	Génétique
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. DRESS	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques
M. N.	Astronomie
M. N.	Physique générale
M. N.	Biochimie

Maître de conférences honoraire :

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences :

Mme PETIT	Physique
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. LESCA	Mathématiques
M. MARTINET	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. MINNAERT	Physique théorique
M. ABGRALL	Physique théorique
M. DE MATHAN... suppléé par M. DAMEY	Mathématiques
M. BOISSEAU	Biologie générale
M. NASLAIN	Chimie minérale
M. ONILLON	Chimie minérale
M. HOGBE	Mathématiques
M. KLINGEBIEL	Géologie
M. BOUCHET	Informatique
M. GEORGES	Physique du solide
M. JOLY	Informatique
M. N	Physique
M. N	Biophysique

Conseiller Administratif :

M. LLORENS

A ma femme

A ma fille

- AVANT-PROPOS -

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches Paul Pascal du C.N.R.S. que dirige Monsieur le Professeur PACAULT. Nous lui devons d'avoir pu entreprendre cette étude et sommes heureux de lui apporter le témoignage de notre respectueuse reconnaissance.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur MARCHAND pour les conseils précieux dont il nous fit bénéficier.

Qu'il nous soit permis de témoigner notre profonde gratitude à Monsieur DELHAES qui nous guida tout au long de ce travail et dont l'aide constante nous fut d'un grand secours.

Que tous nos camarades chercheurs et techniciens soient ici remerciés pour l'aide amicale et sympathique qu'ils nous ont toujours apportée.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION

Chapitre I : RAPPELS THEORIQUES ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE 1

I.1. Rappels théoriques 1
I.1.1. Introduction 1
I.1.2. Aspect quantique de la RPE 2
I.1.3. Description dans le cadre de la Physique Classique 6
I.1.4. Grandeurs expérimentales 13
I.2. Technique expérimentale 14
I.2.1. Détection de la RPE 14
I.2.2. Description du spectromètre RPE 15
I.2.3. Couplage à un ordinateur 21
I.3. Production des basses températures 22
I.3.1. Le liquéfacteur 23
I.3.2. Le dewar à hélium liquide 31
BIBLIOGRAPHIE 34

Chapitre II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA RPE DANS LES CARBONES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX 35

II.1. Etude bibliographique 35
II.1.1. Classification des carbones 35
II.1.2. Généralités sur la RPE dans les carbones 36
II.1.3. Caractéristiques de la RPE dans les carbones haute température 39
II.1.4. Etude par RPE des noirs de carbone 41
II.1.5. Corrélation entre le facteur g et la susceptibilité diamagnétique 45
II.2. Résultats expérimentaux 45
II.2.1. Les échantillons 47

II.2.2. Résultats obtenus 47
II.2.3. Analyse qualitative des résultats 55

BIBLIOGRAPHIE 59

Chapitre III : ETUDE THEORIQUE DE LA RPE D'UN ENSEMBLE DE SPINS ELECTRONIQUES DE DEUX ESPECES DIFFERENTES 61

III.1. Recherche d'un modèle 61
III.1.1. Généralités sur l'interaction s - d 62
III.1.2. Les schémas d'interaction impuretés-électrons de conduction utilisés en RPE 64
III.2. Développement du modèle dans le cadre de l'étude des carbones 73
III.2.1. Résolution des équations 74
III.2.2. Signification des grandeurs observables 76

CONCLUSION 78

BIBLIOGRAPHIE 80

Chapitre IV : INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX 81

IV.1. Recherche des relations phénoménologiques 82
IV.1.1. Propriétés magnétiques des porteurs de charges libres 82
IV.1.2. Caractéristiques des centres localisés 90
IV.2. Paramétrage des résultats expérimentaux 90
IV.3. Interprétation des résultats obtenus 103
IV.4. Conclusion 111

BIBLIOGRAPHIE 112

ANNEXE 115

CONCLUSION 113

- INTRODUCTION -

Ce travail se situe dans le cadre général de l'Etude de la structure électronique des solides mal ordonnés. Il porte sur les carbones dont l'étude a fait l'objet de nombreux travaux et qui présentent la particularité de passer progressivement de l'état d'un solide amorphe à celui d'un solide de structure cristalline (le graphite) sous l'influence de traitements à des températures de plus en plus élevées. Ces travaux ont porté sur différentes propriétés électroniques telles que la susceptibilité magnétique, la magnétorésistance, l'effet HALL, la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Mais, ils n'ont pu conduire à un modèle général satisfaisant dans le cadre de la physique des états non cristallins.

Par ailleurs, il est apparu très tôt en Physique du Solide que des mesures à très basses températures permettraient d'obtenir des informations plus précises sur les caractéristiques électroniques d'un solide. En effet, les vibrations du réseau et l'agitation thermique des électrons se trouvent considérablement réduites et les transitions entre niveaux d'énergie occupés et niveaux d'énergie vides au voisinage du niveau de FERMI sont plus abruptes : les effets des phénomènes liés à la structure de bandes s'en trouvent accentués. Aussi est-il apparu intéressant d'effectuer des études de Résonance Paramagnétique Electronique aux très basses températures.

Un problème rencontré dans la RPE des carbones est la présence fréquente de deux types de paramagnétisme, masqués en mesure statique par une forte susceptibilité diamagnétique. On observe habituellement :

- un "paramagnétisme de PAULI" faiblement dépendant de la température des électrons de conduction
- un paramagnétisme de CURIE proportionnel à l'inverse de la température attribué à des centres paramagnétiques dits "localisés".

Deux questions se posent alors :

- pourquoi y a-t-il coexistence de ces deux types de centres paramagnétiques dans certains cas seulement ?

- pourquoi y a-t-il additivité de ces paramagnétismes, lorsqu'ils coexistent, comme l'ont montré un certain nombre d'études réalisées entre 300° K et 77° K ?

Plus généralement, peut-on effectivement s'attendre à une telle additivité dans le cas de deux systèmes de spins en interaction forte, ce que semble indiquer l'observation d'une raie unique et ceci également à des températures plus basses ?

Il convient alors d'envisager ce problème sous le double aspect expérimental et théorique. Du point de vue expérimental, il fallait étendre le domaine de mesures RPE vers les basses températures (jusqu'à 4,2° K). Il a donc été nécessaire de réaliser un spectromètre sensible et des dispositifs de variation thermique ; la description de ces appareillages fera l'objet du chapitre I.

On trouvera, dans le chapitre II, une étude bibliographique justifiant le choix des échantillons étudiés, et l'exposé des résultats de RPE et de magnétisme statique obtenus.

Du point de vue théorique, il s'agissait d'étudier les propriétés de deux systèmes de spins en interaction forte et de déterminer les conditions de validité des lois d'additivité utilisées empiriquement dans des travaux antérieurs. Un tel problème se rencontre également dans l'étude d'alliages constitués de métaux diamagnétiques contenant des impuretés "magnétiques" en concentration faible. Ces alliages présentant en outre des anomalies de chaleur spécifique et une magnétorésistance négative semblables à celles rencontrées dans l'étude des carbones, nous avons recherché les analogies entre ces deux types de substances. Une étude bibliographique nous conduira à élaborer un modèle phénoménologique justifiant les relations d'additivité (chapitre III).

Enfin, dans le chapitre IV, nous utiliserons ces relations d'additivité pour interpréter nos résultats expérimentaux.

- Chapitre I -

RAPPELS THEORIQUES ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE

I.1 - RAPPELS THEORIQUES

I.1.1. Introduction

A propos de la Résonance Paramagnétique Electronique, GORTER (1) soulignait l'embarras que provoquait chez les non physiciens l'emploi par les physiciens de deux "langages" distincts pour traiter des interactions entre les radiations et la matière e langage de la physique classique et celui de la Mécanique quantique. De fait, on est souvent dérouté à la lecture des ouvrages traitant de RPE, par la facilité avec laquelle les auteurs mèlent ces deux aspects dans la description du phénomène de la résonance.

Néanmoins, l'utilisation simultanée de ces deux langages physiques est rendue nécessaire par le double aspect spectroscopique et magnétique de la RPE. La Mécanique Quantique au sens de PLANCK, EINSTEIN et BOHR permet de rendre compte de l'aspect spectroscopique, tandis que la Physique Classique à partir des équations de MAXWELL suffit en général à expliquer l'aspect des propriétés magnétiques (Equations de BLOCH).

Nous essaierons, dans nos rappels théoriques de faire ressortir cette dualité présentée par la RPE et nous montrerons que, suivant le problème particulier étudié, l'une ou l'autre description permet de donner une explication convenable.

I.1.2. Aspect quantique de la RPE

Pour la Physique Quantique, une radiation est constituée de grains d'énergie et la matière, au moins à l'échelle microscopique, ne peut posséder qu'une suite discrète de valeurs de l'énergie. Les interactions entre les radiations et la matière se font suivant trois mécanismes :

- un quantum d'énergie convenable amène un atome ou une molécule d'un niveau d'énergie à un niveau d'énergie supérieure : c'est le phénomène d'absorption d'énergie.
- L'atome ou la molécule peuvent spontanément passer d'un niveau d'énergie à un niveau d'énergie inférieure, cette perte d'énergie s'accompagnant de l'émission d'un quantum d'énergie correspondant : il y a émission spontanée.
- L'atome ou la molécule peuvent émettre une radiation sous l'effet d'un quantum de même fréquence. Ce mécanisme décrit l'émission stimulée d'EINSTEIN.

Le phénomène résonantiel est lié aux transitions énergétiques des électrons non appariés en présence de champ magnétique. Si l'on calcule l'énergie d'un atome dans un champ magnétique, on montre (2) que les niveaux fondamentaux se démultiplient en un certain nombre de sous niveaux ; l'atome ayant, en l'absence de champ l'énergie W_o, pourra prendre sous l'effet du champ H_o les énergies $W_j = W_o + M_j\, g_j\, \beta\, H_o$; M_j est le nombre quantique magnétique,

$$\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$$ est le magnéton de BOHR,

g_j est le facteur de LANDE ou plus généralement, le facteur de décomposition spectrale.

Il y a, de ce fait, levée de la dégénérescence des niveaux fondamentaux. Dans ces conditions, on peut assister à des transitions entre les différents sous niveaux ainsi créés, conformément aux règles de sélection (3), par émission et absorption de quanta d'énergies convenables.

Nous examinerons le cas particulier des électrons libres appelés "spins" pour lesquels $M_s = M_j = \pm \frac{1}{2}$ et la valeur du facteur g est voisine de 2. Le niveau fondamental est dédoublé en sous niveaux, séparés de l'énergie $g\, \beta\, H_o$, de

populations respectives N^+ et N^- (fig. I.1). Les électrons effectuent des transitions entre les sous niveaux en absorbant ou en émettant un quantum d'énergie $h\nu = g\ \beta\ H_o$, les probabilités respectives de ces transitions étant W_A et W_E. On voit que les électrons passeront d'un sous niveau à l'autre en échangeant leur spin.

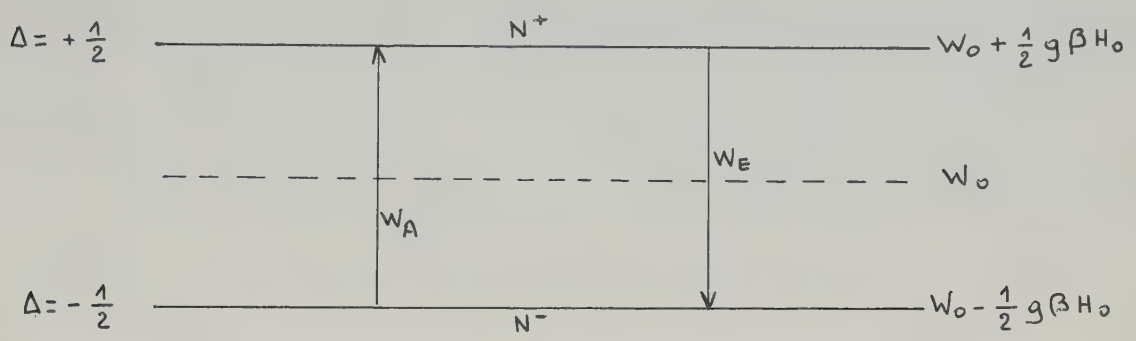


Fig. I.1

Les interactions entre un tel système de spins et les radiations se font alors conformément aux considérations précédentes. Elles seront de trois types : absorption, émission spontanée ou induite d'un photon. En fait, la probabilité d'émission spontanée est faible dans le domaine des radiofréquences qui est, comme nous le verrons plus loin, celui de la RPE. D'autre part, on attribue à l'absorption et à l'émission stimulée sous l'influence d'une radiation des probabilités égales, ces probabilités étant maximales lorsque la composante magnétique de la radiation est perpendiculaire à $\vec{H}_o$.

A l'équilibre thermique et en l'absence de radiation, les populations des deux sous niveaux sont données par la loi de répartition de BOLTZMANN.

$$\frac{N^+}{N^-} = \frac{W_A}{W_E} = \exp - \frac{g\ \beta\ H_o}{kT}$$

L'effet de la radiation est d'égaliser les populations des niveaux d'énergie : pour que le phénomène de résonance soit observable, il faut évidemment que ces populations soient différentes donc que le système de spin échange de l'énergie avec son environnement. L'interaction entre le système de spin et son environnement s'effectue sous l'effet de l'agitation thermique de l'ensemble des particules de la substance.

En effet, l'électron dans son mouvement, subit des chocs soit avec les atomes du réseau soit avec d'autres électrons, ce qui peut avoir pour effet de changer son spin. Ces mécanismes constituent les phénomènes dits de relaxation et sont rassemblés en deux groupes : la relaxation spin-réseau et la relaxation spin-spin.

a) La relaxation spin-réseau

Dans son mouvement, l'électron entre en interaction avec les vibrations acoustiques du réseau suivant deux processus principaux (fig. I.2) :

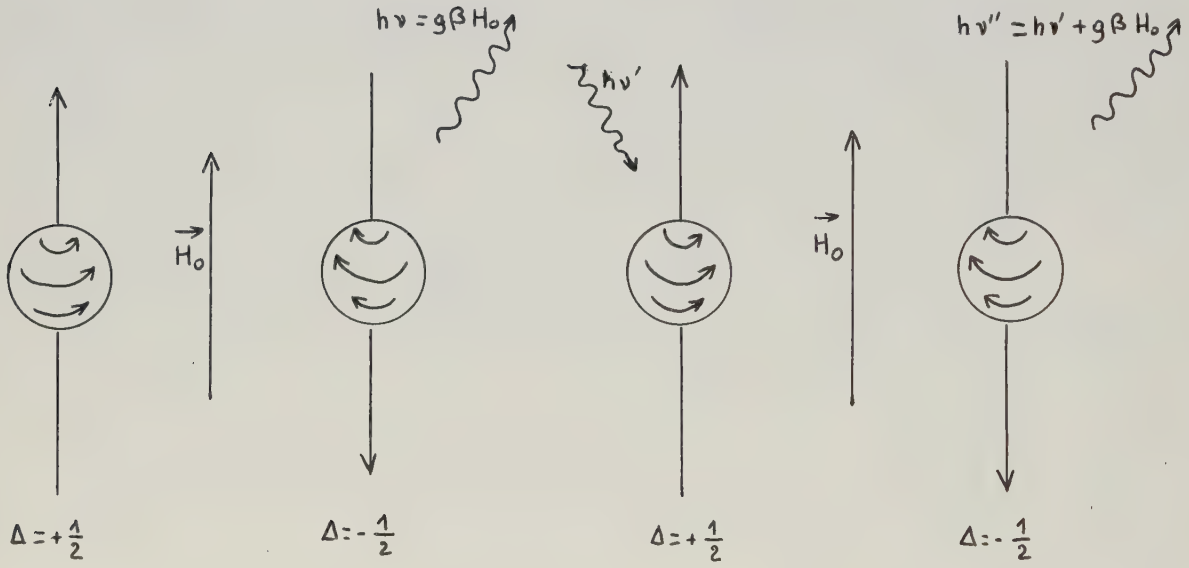


Fig. I. 2

- processus direct :

"Il y a transfert d'énergie entre le spin et un mode de vibration du réseau qui a essentiellement la même fréquence" (4). Il en résulte un échange de phonon entre le spin et le réseau qui provoque la transition du spin et une émission directement absorbée par le réseau sous forme de chaleur.

- Processus indirect en Raman

Dans ce cas, il y a choc inélastique entre un électron et un phonon qui provoque le changement de spin accompagné de l'émission d'un nouveau phonon d'énergie supérieure.

Le processus direct est rencontré surtout à basse température, alors que le processus Raman est prépondérant à haute température.

On rend compte de ces interactions entre les spins et le réseau en introduisant un temps de relaxation spin-réseau τ. On montre cependant que les temps de relaxation calculés à partir des deux processus précédents sont trop courts ; il est nécessaire de faire intervenir le couplage dit "spin-orbite" s'exerçant entre les moments cinétiques orbital et de spin de l'électron pour interpréter correctement les temps de relaxation observés.

b) La relaxation spin-spin

Lors d'un choc inélastique, deux électrons peuvent échanger leurs spins donc effectuer des transitions inverses.

On rend compte de ces interactions entre spins par un temps de relaxation spin-spin τ'.

Si l'on considère l'énergie du système de spins, il faut noter que les interactions spin-spin se font sans modification de cette énergie, tandis que les interactions spin-réseau s'accompagnent d'un échange d'énergie entre le système de spins et le réseau.

D'après CASIMIR et DU PRE (5), on peut décrire l'établissement de l'équilibre par le processus suivant :

- établissement de l'équilibre à l'intérieur du système de spins sous l'effet de la relaxation spin-spin
- établissement de l'équilibre entre le système de spins, considéré en équilibre, et le réseau par la relaxation spin-réseau.

Ceci n'est en toute rigueur valable que si les interactions spin-spin sont plus fortes que les interactions spin-réseau $[\tau' < \tau]$.

Du point de vue spectroscopique, du fait de ces interactions, la raie de résonance possédera une certaine largeur. On montre (2) que dans le cas où l'un des processus de relaxation domine, la largeur de la raie est de l'ordre de $\frac{1}{\tau}$ ou $\frac{1}{\tau'}$, et de manière générale et en première approximation, de l'ordre de $\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau'}$.

I.1.3. Description dans le cadre de la physique classique

I.1.3.1. Magnétisme

L'électron est considéré comme un dipole magnétique élémentaire. La théorie du champ de MAXWELL permet alors d'aborder le problème des interactions entre ces dipoles et les radiations.

A l'équilibre, les dipoles élémentaires présentent des orientations équiprobables dans l'espace et la substance présente une magnétisation nulle.

Lors de l'application d'un champ magnétique statique, chaque dipole tend à s'orienter dans le champ de façon à occuper la position correspondant à l'énergie minimale. Cette tendance est freinée par le mouvement thermique. Les dipoles présentent encore toutes les orientations mais avec des probabilités différentes. Si $\vec{\mu}$ est le moment magnétique d'un dipole, la probabilité pour que ce dipole soit orienté suivant un angle θ par rapport à H_o est proportionnel à :

$$\exp - \frac{\mu H_o \cos\theta}{kT}$$

La substance acquiert une magnétisation non nulle $\vec{M}_o$ parallèle au champ : $\vec{M}_o = \chi_o \vec{H}_o$, χ_o étant la susceptibilité magnétique statique de la substance.

I.1.3.2. Cas d'un électron dans un champ magnétique statique H_o et un champ magnétique de radiofréquence H_1 perpendiculaire

Le mouvement au cours du temps du vecteur moment magnétique $\vec{\mu}$ est décrit par l'équation classique :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \left[\vec{\mu} \wedge \vec{H}_o\right] \qquad \{I.1\}$$

dans le cas où seul $\vec{H}_o$ est appliqué. La solution de cette équation est la précession dite de LARMOR du moment $\vec{\mu}$ autour du champ H_o à la vitesse angulaire $\vec{\omega}_o = -\gamma \vec{H}_o$, γ étant le rapport gyromagnétique de l'électron (fig. I.3).

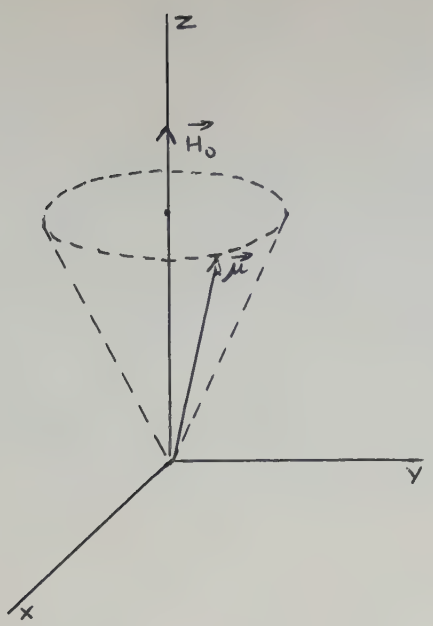


Fig I. 3

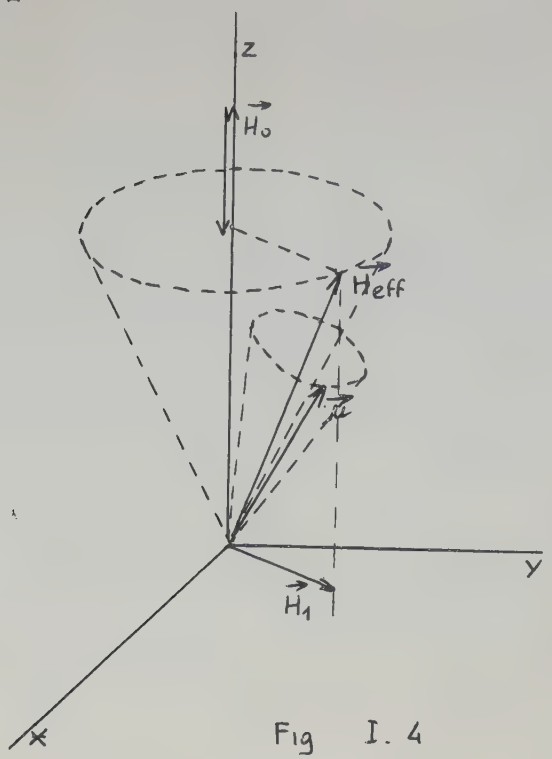


Fig I. 4

Si, outre $\vec{H}_o$, on applique un champ magnétique de radiofréquence $\vec{H}_1$ de pulsation $\vec{\omega}$ et perpendiculaire à $\vec{H}_o$, l'équation du mouvement de $\vec{\mu}$ devient :

$$\{I.2\} \qquad \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \wedge \left[\vec{H}_o + \vec{H}_1\right]$$

La solution de cette équation est la double précession du vecteur $\vec{\mu}$ autour de $\vec{H}_{eff} = \vec{H}_o + \vec{H}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$ et du vecteur $\vec{H}_{eff}$ autour de $\vec{H}_o$ (fig. I.4).

On est en présence d'une situation spéciale lorsque la fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ est égale à la fréquence de LARMOR $\nu_o = \frac{\omega_o}{2\pi}$. Il est clair que, dans ce cas, le champ $\vec{H}_{eff}$ se réduit à $\vec{H}_1$ et le moment magnétique $\vec{\mu}$ effectue un mouvement de précession autour de $\vec{H}_1$: il y a un phénomène de résonance. Si l'on précise la nature du dipole et que l'on considère le cas d'une particule de spin $s = \pm \frac{1}{2}$, le cône de précession du moment magnétique autour de $\vec{H}_{eff}$ dégénère en un plan ; à la résonance, la direction du moment magnétique oscille entre + z et - z si, à l'instant où $\vec{H}_1$ a été appliqué, $\vec{\mu}$ était dirigé suivant O_z parallèle à $\vec{H}_o$.

I.1.3.3. Les équations de BLOCH

Pour décrire la RPE, c'est-à-dire étendre le traitement précédent à un grand nombre d'électrons à spins non couplés BLOCH (6) a proposé un système d'équations simples déduites de considérations phénoménologiques.

Considérons le vecteur magnétisation $\vec{M}$ d'une substance contenant n spins non appariés de moments magnétiques $\vec{\mu}_i$: $\vec{M} = \sum_i^n \vec{\mu}_i$

On peut alors décrire le mouvement de $\vec{M}$ en présence de champ magnétique statique $\vec{H}_o$ et de champ de radiofréquence $\vec{H}_1$ perpendiculaire par une équation analogue à {I.2}.

$$\{I.3\} \qquad \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge [\vec{H}_o + \vec{H}_1] \qquad \text{conduisant à des résultats}$$

identiques : double précession de $\vec{M}$ autour de $\vec{H}_{eff} = \vec{H}_o + \vec{H}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$ avec la vitesse angulaire $\vec{\omega}' = -\gamma \vec{H}_{eff}$, et de $\vec{H}_{eff}$ autour de $\vec{H}_o$ à la fréquence :

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi}$$

De même, il y a résonance lorsque $\omega = \omega_o = -\gamma H_o$, c'est-à-dire que $\vec{M}$ précessionne autour de $\vec{H}_1$.

En fait, l'équation {I.3} est insuffisante pour décrire complètement le mouvement de $\vec{M}$. En effet, ce mouvement se faisant à énergie constante (angle constant entre $\vec{M}$ et $\vec{H}_1 + \vec{H}_o$), on aboutit à une saturation du phénomène et à l'absence d'absorption d'énergie de radiofréquence. Il faut faire intervenir des transferts d'énergie entre le système de spinsde magnétisation $\vec{M}$ et son environnement.

BLOCH introduit deux temps de relaxation T_1 et T_2 appelés respectivement longitudinal et transversal.

a) Le temps de relaxation longitudinal T_1

En l'absence de champ de radiofréquence $\vec{H}_1$, on admet que, lors de l'établissement de $\vec{H}_o$, la magnétisation tend vers la valeur à l'équilibre thermique $\vec{M}_o = \chi_o \vec{H}_o$ d'une façon exponentielle et avec la constante de temps T_1 :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\frac{\vec{M} - \vec{M}_o}{T_1} \qquad \text{qui se réduit à}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = - \frac{M_z - M_o}{T_1} \quad \text{où } M_o = |\vec{M}_o|$$

La constante de temps T_1 est dite longitudinale car elle caractérise l'évolution vers l'équilibre de la composante M_z dirigée suivant le champ magnétique statique $\vec{H}_o$.

b) Le temps de relaxation transversal T_2

En l'absence de champ $\vec{H}_1$, les composantes M_x et M_y du vecteur magnétisation sont nulles. Si, à partir d'une certaine valeur, on annule brusquement $\vec{H}_1$, ces composantes tendront vers 0 et on admet qu'elles le font d'une manière exponentielle avec la constante de temps T_2 :

$$\begin{cases} \dfrac{dM_x}{dt} = - \dfrac{M_x}{T_2} \\ \dfrac{dM_y}{dt} = - \dfrac{M_y}{T_2} \end{cases}$$

La constante de temps T_2 est appelée transversale car elle détermine l'évolution des composantes de $\vec{M}$ perpendiculaires à H_o.

Notons que T_1 caractérise le processus de l'établissement de l'équilibre lié au changement d'énergie du système de spins, tandis que T_2 caractérise le processus de l'établissement de l'équilibre interne, l'énergie du système de spins demeurant constante.

L'équation complète du mouvement de $\vec{M}$ est alors :

{I.5}
$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \left[\vec{H}_o + \vec{H}_1\right] - \frac{M_z - M_o}{T_1} \vec{k} - \frac{M_x \vec{i} + M_y \vec{j}}{T_2}$$

Cette équation conduit à un système de trois équations donnant les composantes de la magnétisation.

I.1.3.4. Résolution des équations de BLOCH

La résolution de ces équations se fait simplement en se référant non plus aux axes Ox, y, z, mais à des axes liés aux deux champs appliqués : Oz', parallèle à $\vec{H}_o$, Ox' parallèle à $\vec{H}_1$, Oy' perpendiculaire à $\vec{H}_1$ constituant ainsi un référentiel tournant à la vitesse angulaire ω.

L'équation {I.5} devient dans ce référentiel :

$$\{I.6\} \qquad \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H}_{eff} - \frac{M'_x \vec{i}' + M'_y \vec{j}'}{T_2} - \frac{M'_z - M_o}{T_1}$$

avec $\vec{H}_{eff} = (H_o + \frac{\omega}{\gamma}) \vec{k} + H_1 \vec{i}'$; M'_x, M'_y, M'_z dont les composantes de $\vec{M}$ dans le référentiel tournant : $M'_x = M_x \cos \omega t + M_y \sin \omega t$;

$M'_y = M_x \sin \omega t - M_y \cos \omega t$;

$M'_z = M_z$

L'expression {I.6} conduit au système d'équationssuivant :

$$\{I.7\} \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial M'_x}{\partial t} = \Delta\omega \, M'_y - \dfrac{M'_x}{T_2} \\ \dfrac{\partial M'_y}{\partial t} = - \Delta\omega \, M'_x - \dfrac{M'_y}{T_2} - \omega_1 M_z \\ \dfrac{\partial M_z}{\partial t} = \omega_1 M'_y - \dfrac{M_z - M_o}{T_1} \end{cases}$$

en posant $\Delta\omega = \omega - \omega_o = \omega + \gamma H_o$ et $\omega_1 = - \gamma H_1$.

En régime stationnaire, c'est-à-dire lorsque $\vec{H}_o$ et $\vec{H}_1$ sont appliqués suffisamment longtemps,

$\frac{\partial M'_x}{\partial t} = \frac{\partial M'_y}{\partial t} = \frac{\partial M_z}{\partial t} = 0$. Ceci est encore valable lorsque,

comme nous le verrons par la suite, on réalise un balayage en champ suffisamment lent, c'est-à-dire si :

$$\frac{H_1}{dH/dt} \gg \sqrt{T_1 T_2}.$$

Ce cas est appelé "slow passage" par BLOCH (6)(7). Dans ces conditions, le système d'équations devient :

$$\{I.7\} \qquad \begin{cases} \Delta\omega\, M'_y - \dfrac{M'_x}{T_2} = 0 \\ -\Delta\omega\, M'_x - \dfrac{M'_y}{T_2} - \omega_1 M_z = 0 \\ \omega_1 M'_y - \dfrac{M_z - M_o}{T_1} = 0 \end{cases}$$

On en déduit les composantes de la magnétisation dans le référentiel tournant :

$$\{I.9\} \qquad \begin{cases} M'_x = -\dfrac{\Delta\omega\, \omega_1 T_2^2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} M_o \\ M'_y = -\dfrac{\omega_1 T_2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} M_o \\ M'_z = \dfrac{1 + \Delta\omega^2 T_2^2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} M_o \end{cases}$$

Le vecteur magnétisation $\vec{M}$ a donc une composante M'_x en phase avec $\vec{H}_1$ et une composante M'_y déphasée de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à $\vec{H}_1$; donc la magnétisation dans le plan de $\vec{H}_1$ x'Oy' est un vecteur constant tandis que dans le plan xOy c'est un vecteur tournant à la fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ et d'amplitude constante. On pose alors :

$$\begin{aligned} M'_x &= 2H_1 X' \\ M'_y &= -2H_1 X' \end{aligned} \qquad (a)$$

(a) Le facteur 2 provient de ce que l'on utilise un champ sinusoïdal $2H_1 \cos \omega t$ dont seule la composante tournant dans le sens de la précession et d'amplitude H_1 est efficace.

On définit une susceptibilité complexe dans le plan du champ de radiofréquence $\chi = \chi' - i\,\chi''$ où χ' et χ'' ont pour expression :

$$\chi' = -\frac{1}{2}\,\omega_o\,\chi_o\,T_2 \cdot \frac{\Delta\omega\,T_2}{1 + \Delta\omega^2\,T_2^2 + \omega_1^2\,T_1T_2}$$

$$\chi'' = +\frac{1}{2}\,\omega_o\,\chi_o\,T_2 \cdot \frac{1}{1 + \Delta\omega^2\,T_2^2 + \omega_1^2\,T_1T_2}$$

{I.10}

χ' est la composante dispersion, χ'' la composante absorption de la susceptibilité complexe (7). En effet, si l'on calcule la puissance absorbée, on montre (8) qu'en l'absence d'effet de peau :

$$P_A = \frac{1}{2}\,\omega\chi''\,H_1^2 \qquad \{I.11\}$$

P_A ne dépend que de χ'' ; en présence du phénomène d'effet de peau, P_A est fonction de χ' et χ'' (9).

Reprenons les expressions {I.10} : si le champ de radiofréquence n'est pas trop intense, de manière que $\omega_1^2\,T_1T_2 = \gamma_1^2\,H_1^2\,T_1T_2 \ll 1 + \Delta\omega^2\,T_2^2$, les expressions deviennent :

$$\{I.12\} \qquad \begin{cases} \chi' = -\frac{1}{2}\,\chi_o\,\omega_o\,T_2 \;\; \frac{\Delta\omega\,T_2}{1 + \Delta\omega^2\,T_2^2} \\ \chi'' = \frac{1}{2}\,\chi_o\,\omega_o\,T_2 \;\; \frac{1}{1 + \Delta\omega^2\,T_2^2} \end{cases}$$

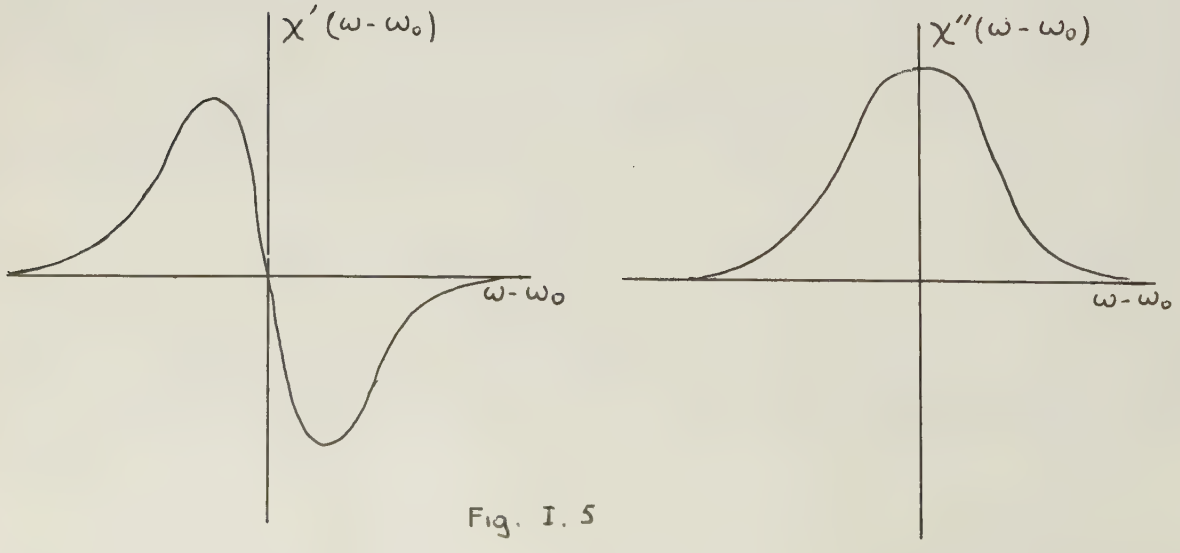


Fig. I. 5

La résolution des équations de BLOCH conduit donc à attribuer à χ' et χ'' des fonctions dite de LORENTZ (fig. I.5). En pratique, ce n'est pas toujours le cas et on se contente en toute généralité d'attribuer à χ' et χ'' une fonction $g(\nu - \nu_o)$ normalisée : $g(0) = 1$. En fait, on montre que la fonction $g(\nu - \nu_o)$ permet souvent de rendre compte du type d'interaction existant. Ainsi, la largeur de raie spectrale de la courbe d'absorption peut être reliée à T_1 ou à T_2 lorsque $g(\nu - \nu_o)$ est connue. Physiquement, la largeur de raie est due à l'existence de champs internes fluctuants créés par le mouvement des électrons et les vibrations du réseau de telle manière que chaque spin "voit" un champ réel $(H_o + H_{loc})$ et résonne donc à une fréquence légèrement différente de ν_o.

REMARQUE

Comparaison des deux descriptions.

Nous avons été conduits à introduire quatre temps de relaxation : τ et τ' issus du traitement quantique et T_1 et T_2 issus du traitement par la physique classique. Sous certaines conditions, il est souvent possible d'identifier τ à T_1 et τ' à T_2, mais ce n'est pas toujours le cas : en effet, on peut toujours introduire T_1 et T_2 alors que τ et τ' n'ont pas toujours de signification physique. D'autre part, ces temps de relaxation ne sont pas toujours suffisants pour interpréter certaines interactions observées (10).

I.1.4. Grandeurs expérimentales

Les grandeurs usuellement mesurées sont la position g et la largeur de la raie notée $\Delta\omega$ ou S et la susceptibilité paramagnétique statique χ_o.

La position de la raie par sa déviation par rapport à la valeur de l'électron libre ($g_o = 2{,}0023$) donne des indications sur les champs locaux.

La largeur de la raie, quand on peut la relier à T_1 et T_2, donne des indications sur les types d'interaction.

Enfin, on voit d'après {I.11} et {I.12} que $\int_o^{+\infty} P_A d\omega$ qui est l'aire sous la courbe d'absorption est proportionnelle à χ_o[(a)]. On a donc un moyen de

(a) Expérimentalement, nous verrons que l'on obtient la dérivée première de la courbe $P_A(\omega)$. Il faut donc, de manière générale, effectuer une double intégration de la courbe expérimentale pour atteindre χ_o. Cependant, lorsque la courbe d'absorption est de forme gaussienne ou lorentzienne, on montre (14) que l'aire sous la courbe d'absorption est proportionnelle au produit $D.S^2$ de la hauteur D et du carré de la distance entre extremaS de la courbe dérivée $\frac{dP_A(\omega)}{d\omega}$.

mesurer directement le paramagnétisme, ce qui est intéressant dans le cas des carbones où le diamagnétisme masque le paramagnétisme dans les mesures statiques.

Les variations thermiques de ces grandeurs donneront des renseignements sur la nature des centres paramagnétiques ainsi que sur les mécanismes d'interaction.

I.2. Technique expérimentale

I.2.1. Détection de la RPE

L'intensité du champ magnétique $\vec{H}_o$ et la fréquence de la source émettrice de radiation sont liées par la condition de résonance $h\nu_o = g\ \beta\ H_o$.

Nous avons vu que la puissance absorbée par l'échantillon s'écrit $P_A = \frac{1}{2}\ \omega\ \chi''\ H_1^2$. P_A est la grandeur physique expérimentalement détectée. On a donc intérêt à travailler à fort champ $\vec{H}_1$ (sous réserve que la saturation ne soit pas atteinte) d'où l'utilisation de circuits électriques résonants ; de même, on aura intérêt à utiliser des champs statiques H_o élevés donc des ondes électromagnétiques de haute fréquence. De fait, les spectromètres les plus courants sont construits dans le domaine des hyperfréquences avec des champs magnétiques statiques de l'ordre de quelques milliers à quelques dizaines de milliers de gauss.

Enfin, si l'on note que le champ magnétique et la fréquence sont reliés par la relation $\omega = \gamma H$, on voit que l'exploration de la courbe d'absorption peut se faire soit par un balayage en fréquence qui conduit à $P_A(\omega)$ soit par un balayage en champ qui conduit à $P_A(H)$. La fréquence d'émission de la source hyperfréquence (klystron,magnétron) étant faiblement réglable, on préfère généralement la seconde solution. Ceci permet, en outre, d'éliminer l'influence de la composante de dispersion χ' pourvu que la fréquence d'émission de la source soit maintenue constante.

Un spectromètre comprend alors les éléments essentiels suivants :

- un banc hyperfréquence composé d'une source (klystron), d'un élément résonnant (cavité,hélice), d'un cristal détecteur et d'éléments de couplage. Un grand nombre de montages a été réalisé; leur organisation procède de deux types principaux de mesure de la puissance absorbée : les mesures par réflexion et par transmission. Deux modes de détection sont généralement utilisés : détection homodyne et détection hétérodyne ou même superhétérodyne (3).

- un électro-aimant à champ magnétique variable

Le spectromètre doit être complété par :

- un asservissement de la fréquence de la source
- une détection traitant le signal obtenu au niveau du cristal détecteur.

La plupart des spectromètres actuels utilisent une modulation de la résonance de façon à augmenter leur sensibilité : au lieu de mesurer directement la puissance absorbée, on mesure des variations de cette puissance à une fréquence déterminée (fig. I.6). Egalement, dans le but d'améliorer la sensibilité, on utilise une détection de phase (11)(12). Cette méthode conduit à l'obtention de la dérivée première de la puissance absorbée par rapport au champ $\frac{dP_A(H)}{dH}$.

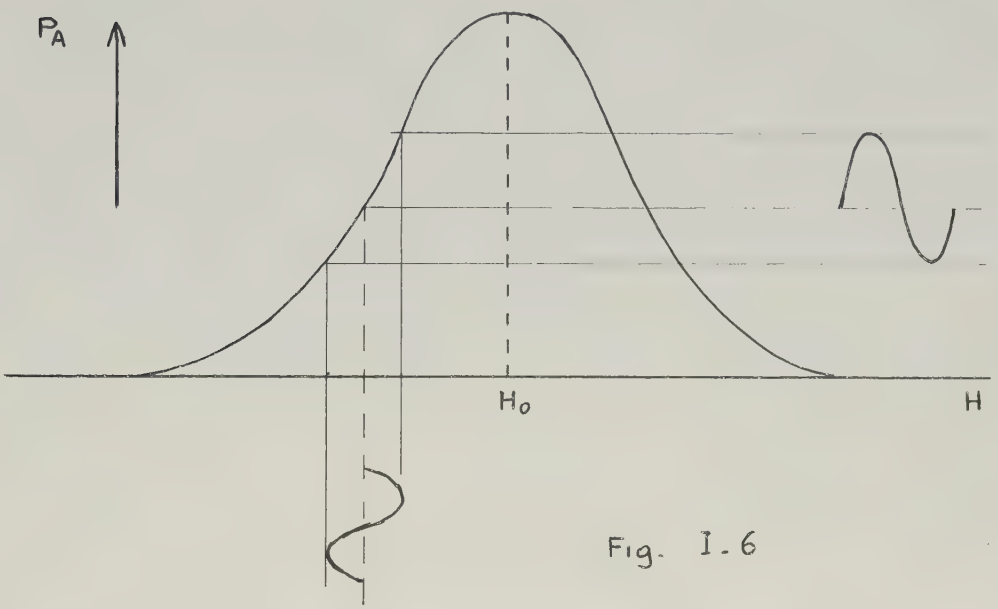
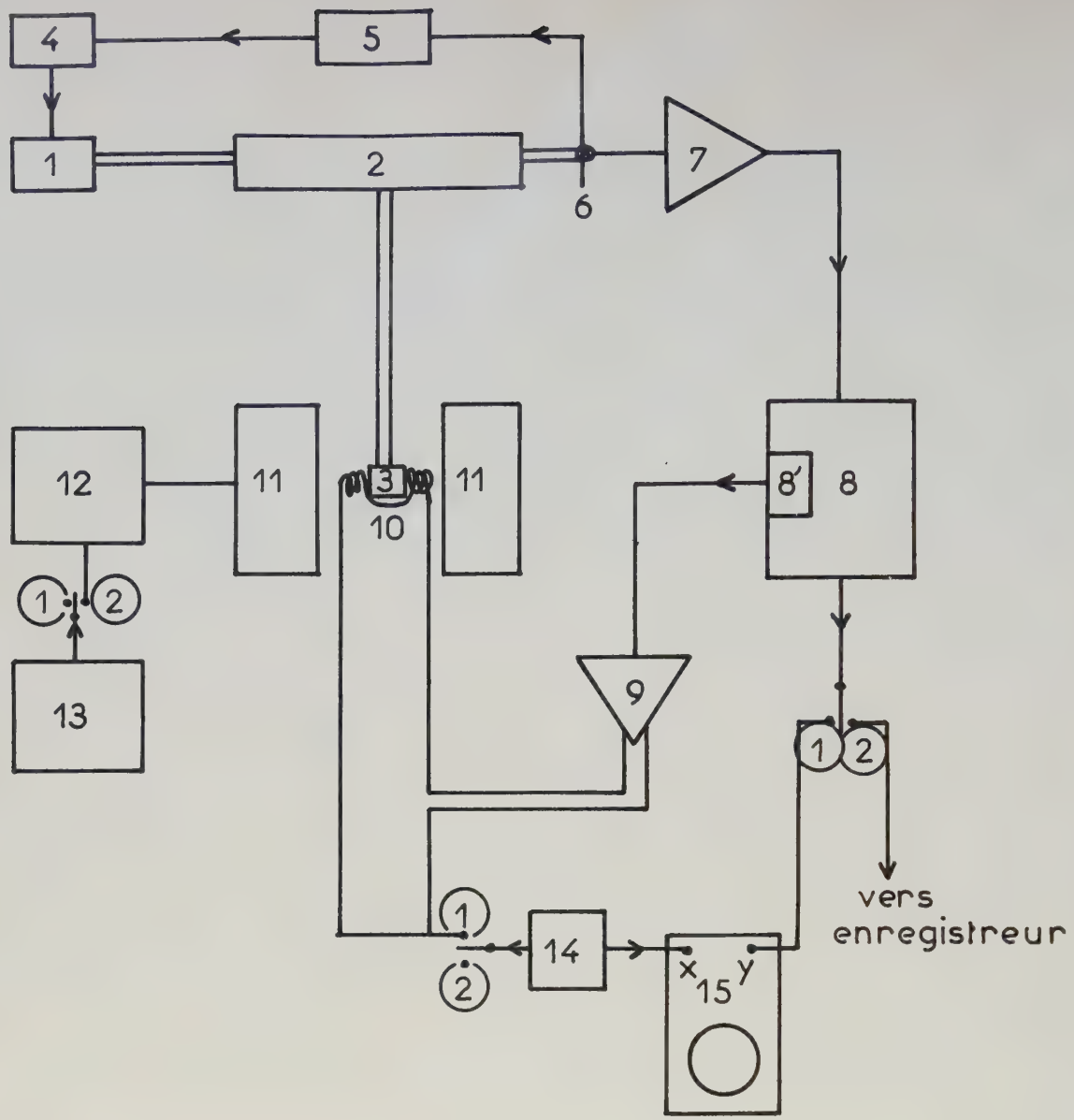


Fig. I.6

Nous allons à présent décrire le montage, réalisé au laboratoire, que nous avons utilisé dans nos expériences.

I.2.2. Description du spectromètre RPE

Nous avons construit un spectromètre de type classique fonctionnant en bande X dont la structure générale est donnée sur la fig. I.7.



positions (1) visualisation à l'oscilloscope
positions (2) enregistrement graphique

Fig. I.7

1) Klystron
2) Banc Hyperfréquence
3) Cavité résonante
4) Alimentation du klystron
5) Stabilisation
6) Cristal détecteur
7) Amplificateur faible bruit
8) Détection de phase
8') Oscillateur 100 kHz
9) Amplificateur accordé 100 kHz
10) Bobines de modulation
11) Electro-aimant
12) Alimentation et régulation de l'électro-aimant
13) Balayage automatique du champ
14) Oscillateur 40 Hz
15) Oscilloscope

I.2.2.1. Le banc hyperfréquence

La source hyperfréquence est un klystron Varian délivrant une puissance d'environ 300 mW. L'échantillon paramagnétique est placé dans une cavité Varian munie de deux bobines de modulation et d'un iris permettant d'optimiser son couplage au reste du banc. La cavité fonctionne dans le mode "TE_{102}" ; la configuration des lignes de champ magnétique et électrique est donnée (fig. I.8). On voit que le long de l'axe ZZ', la composante magnétique $\vec{H}_1$ est maximale et parallèle à cet axe, tandis que la composante électrique y est minimale sinon nulle. L'échantillon est donc placé au centre C de la cavité de façon à être excité uniquement par la composante magnétique à son maximum d'amplitude.

La cavité est disposée dans l'entrefer de l'électro-aimant de telle manière que le champ magnétique statique $\vec{H}_o$ soit perpendiculaire au champ de radiofréquence $\vec{H}_1$.

Le cristal détecteur est un cristal 1N23G qui, à l'heure actuelle, est celui qui présente le plus faible facteur de bruit.

L'absorption paramagnétique est mesurée par l'intermédiaire de la variation de puissance réfléchie par la cavité lorsque la substance paramagnétique absorbe l'énergie électro-magnétique. On montre, en effet (13), que le facteur de réflexion dépend linéairement de χ'', donc de P_A.

Notre banc hyperfréquence devait être organisé d'une manière particulière. En effet, les mesures à basses températures doivent pouvoir se faire à faible puissance hyperfréquence en raison du risque croissant de l'effet de saturation. Or, dans les montages classiques, la polarisation du cristal détecteur est obtenue par une légère désadaptation du bras contenant la cavité, donc dépend fortement de la puissance incidente. Ainsi, le montage existant primitivement ne permettait plus une polarisation convenable du cristal lorsque la puissance devenait inférieure à 100 µW. Aussi, le montage décrit fig. I.9, quoique légèrement moins sensible, a-t-il été adopté.

La polarisation du cristal est obtenue ici par désadaptation du bras B2 du coupleur directif 3dB ; elle dépend donc peu de la puissance au niveau de la cavité. Il est possible de travailler jusqu'à une puissance minimale de 0,4 µW. Cette puissance est limitée par deux raisons :

- L'atténuateur A2 présente un T.O.S. de 1,1 et réfléchit vers la cavité une partie de la puissance indépendante de la position de l'atténuateur.

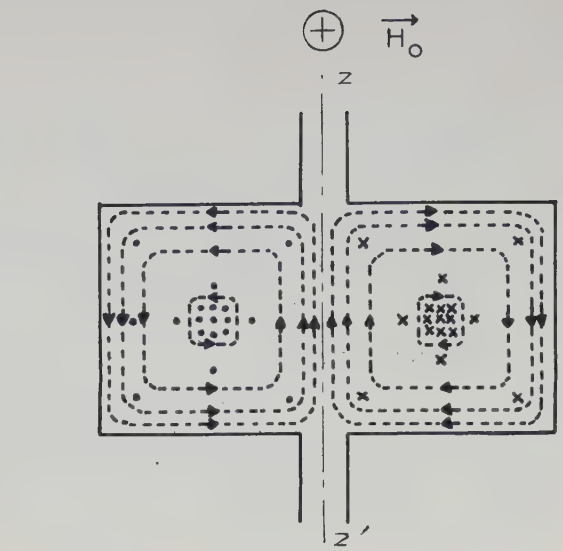


Fig. I.8

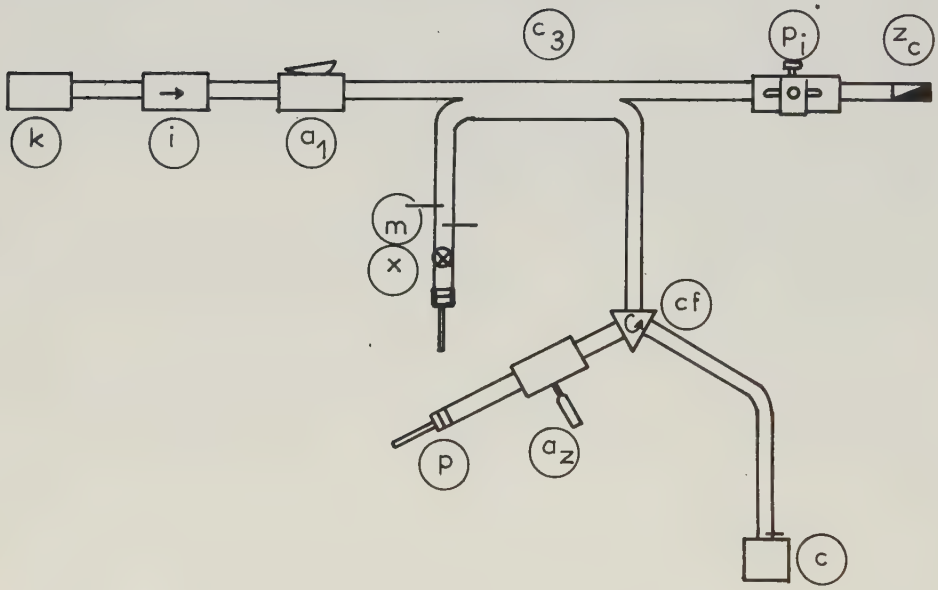


Fig. I.9

K) Klystron
I) Isolateur à ferrite
A1) Atténuateur
C3) Coupleur directif 3dB
M) Monture de cristal avec stuls et piston adaptateur
X) Cristal détecteur
CF) Circulateur à ferrite
A2) Atténuateur
P) Piston mobile
C) Cavité de mesure
PI) Pinule à enfoncement variable
7C) Charge adaptée

- La diminution de la puissance envoyée sur la cavité provoque la diminution du signal utilisé dans la stabilisation en fréquence du klystron. Autour de 0,4 µW de puissance hyperfréquence, la stabilisation est à la limite du fonctionnement.

I.2.2.2. La stabilisation en fréquence du klystron

Elle a été construite au laboratoire suivant un modèle classique : la stabilisation de la fréquence d'émission du klystron se fait par son asservissement à la fréquence de résonance de la cavité qui est la fréquence pour laquelle la cavité absorbe la puissance hyperfréquence. On réalise une modulation en fréquence de la radiation électromagnétique en appliquant une tension alternative à 16 hHz sur le réflecteur du klystron. La cavité jouant le rôle d'un discriminateur, le cristal détectera une tension d'amplitude d'autant plus importante que la fréquence d'émission du klystron sera plus éloignée de la fréquence de résonance de la cavité. Cette amplitude, extraite par une détection de phase et comparée à une référence, est utilisée comme un signal d'erreur qui, appliqué en rétroaction sur le réflecteur du klystron, permet de recaler la fréquence de ce dernier.

I.2.2.3. La modulation et la détection

Nous avons choisi une modulation à 100 KHz ; cette fréquence représente un compromis entre deux facteurs opposés. En effet, le bruit du cristal détecteur varie comme l'inverse de la fréquence de travail. On a donc intérêt à utiliser une modulation à fréquence élevée. Mais une fréquence de modulation trop élevée entraîne un élargissement des raies de résonance (14). Les raies les plus fines que nous ayons rencontrées dans ce travail ayant une largeur de plusieurs centaines de milligauss, la modulation à 100 KHz introduit dans tous les cas un élargissement négligeable.

Le signal issu du cristal détecteur est amplifié par un amplificateur faible bruit puis détecté par un détecteur Lock-in de PAR à détection synchrone. Le signal RPE est alors dirigé soit sur un oscilloscope soit sur un enregistreur. Dans le premier cas, la visualisation de la courbe d'absorption est obtenue grâce à une seconde modulation à 40 Hz. Dans le second cas, l'enregistrement de la courbe est réalisé grâce à un balayage lent du champ magnétique statique autour de la valeur H_o du champ de résonance.

La tension de modulation est prélevée à la sortie "référence" du Lock-in, amplifiée, puis envoyée sur les bobines de modulation de la cavité. Il est possible d'effectuer des modulations allant de 35 milligauss à 30 gauss d'amplitude crête à crête.

I.2.2.4. Le champ magnétique et le balayage en champ

L'électro-aimant dont nous disposons a été construit par la Société TEK-ELEC. Il possède des pièces polaires de 200 mn et un entrefer de 55 mm.

L'inhomogénéité du champ est donnée pour inférieur à 50 milligauss dans un volume qui, en tout état de cause, est très largement supérieur à celui de nos échantillons. La régulation du champ est assurée grâce à une sonde de Hall. La résolution et la reproductibilité de l'affichage du champ sont données pour meilleures que, respectivement, 10^{-6} du champ maximum (6500 gauss) et 5.10^{-6} de la pleine échelle.

Le balayage automatique du champ est réalisé par la rotation d'un moteur entraînant un potentiomètre de précision. Sa linéarité est supérieure à 1 %. Les temps de balayage sont réglables de 0,5 à 500 mm, les amplitudes de 0,5 gauss à 2000 gauss.

En définitive, nous sommes ainsi arrivés à améliorer de façon notable la sensibilité de notre spectromètre et à la rendre comparable à celle du spectromètre Varian V 4501 présent au laboratoire. A titre indicatif, on trouvera un enregistrement de l'étalon Varian Pitch-In KCl 0,03 % obtenu avec notre spectromètre (fig. I.10).

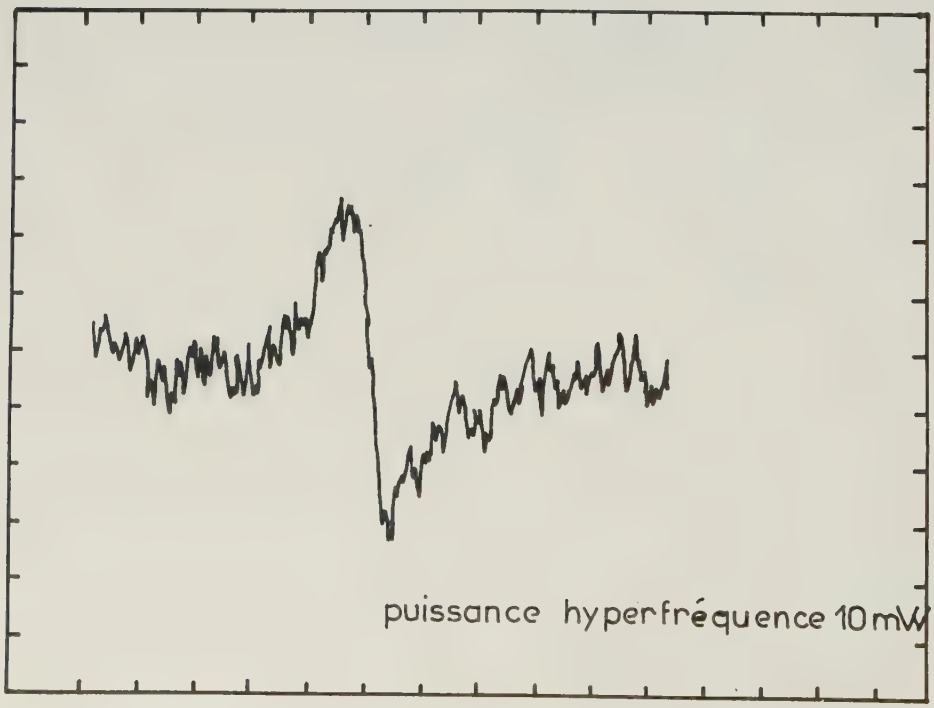


Fig.I.10

I.2.3. Couplage à un calculateur

On sait que, si l'on effectue la somme point par point de N enregistrements d'un signal quelconque de rapport signal sur bruit S/B, on améliore théoriquement celui-ci dans un rapport $\sqrt{N}$. Par conséquent, en couplant le spectromètre RPE à un calculateur effectuant l'accumulation des enregistrements des spectres, on améliore la sensibilité de ce spectromètre. Pour cela, nous avons couplé notre spectromètre à l'ordinateur PDP8 de Digital qui équipe notre laboratoire. L'opération se déroule en deux temps :

- Acquisition de données expérimentales :

L'accumulation des spectres peut s'effectuer de deux manières différentes :

a) On fait parvenir à l'ordinateur par l'intermédiaire de "l'interface", le signal RPE d'une part (voie Y) et une tension variable au cours du temps proportionnelle au balayage en champ (voie X). Au cours d'un passage sur la raie, P couples de valeurs sont acquises après conversion en données digitales (P = 450 par exemple).

Lors des passages suivants sur la raie, l'ordinateur acquiert les P valeurs des amplitudes correspondant aux mêmes abscisses et les additionne respectivement aux valeurs du premier passage. On est ainsi à même de réaliser l'accumulation de N spectres au cours de N passages successifs sur la raie.

Mais cette méthode n'utilise pas les possibilités d'acquisition rapide du calculateur et, quoiqu'efficace, elle allonge beaucoup le temps d'acquisition d'un spectre.

b) L'accumulation peut également se faire de la façon suivante :

Si le passage sur la raie n'est pas trop rapide, pour chacune des P valeurs de l'abscisse, on n'effectue plus une seule mesure mais un très grand nombre : quelques unités à quelques dizaines de milliers. Pour chaque abscisse ces mesures sont additionnées. On réalise en fait l'accumulation de N spectres au cours d'un seul passage sur la raie de résonance. L'intérêt de cette méthode est évident.

Cependant, il convient en général d'associer ces deux méthodes car si la première conduit à une diminution globale du bruit, la seconde amène rapidement à une très forte diminution du bruit haute fréquence seulement.

Il faut noter qu'il n'y a lieu de craindre ni élargissement, ni déformation des raies ainsi acquises, contrairement aux accumulateurs classiques : en effet, les mesures ne se font pas pour des points régulièrement espacés dans le temps, mais pour des points régulièrement répartis sur l'axe de champ. Ce sont rigoureusement les mêmes lors de tous les passages sur la raie. On s'affranchit ainsi des défauts de linéarité à court et à moyen terme du balayage en champ.

- Traitement des données expérimentales:

Les raies ainsi accumulées sont lissées selon une méthode bien connue (15).

Enfin, nous avons vu (§ I.1.4) que l'aire sous la courbe d'absorption est proportionnelle à χ_o. En fait, on mesure $\frac{dP_A}{dH}$ donc, il faut effectuer une double intégration sur le spectre enregistré pour atteindre la valeur de la susceptibilité paramagnétique.

L'ordinateur effectue cette double intégration avec une précision bien supérieure à celle obtenue lors d'une intégration "manuelle", subordonnée cependant au choix de la ligne de base d'absorption nulle.

Le couplage d'un calculateur au spectromètre permet ainsi d'améliorer la sensibilité de celui-ci et la précision des mesures de la susceptibilité paramagnétique.

I.3. PRODUCTION DES BASSES TEMPERATURES

Deux dispositifs distincts nous ont permis d'effectuer des mesures à des températures allant de 4,2° K à la température ambiante :

- un petit liquéfacteur construit par AIR PRODUCTS AND CHEMICALS : il couvre la gamme de températures allant de 12° K à 300° K.
- un dewar à hélium liquide construit au laboratoire : il permet d'effectuer les mesures à 4,2° K en utilisant de l'He^4 liquide produit au laboratoire.

I.3.1. Le liquéfacteur

I.3.1.1. Principe de fonctionnement et description générale

Cet appareil permet d'atteindre les basses températures par liquéfacteur de gaz tels que l'azote, l'hydrogène, l'hélium, ... Plusieurs plages de températures sont accessibles suivant les gaz utilisés.

Les températures les plus basses sont obtenues lors du mode de fonctionnement suivant : (fig. I. 11).

L'hydrogène et l'hélium gazeux sous très forte pression traversent deux échangeurs de chaleur plongés dans un réservoir à azote liquide. Ceci les préréfroidit à la température de 77° K. L'hydrogène ainsi amené en dessous de son point d'inversion est détendu suivant un cycle de JOULE-THOMSON, ce qui a pour effet de le liquéfier. Un échangeur de chaleur permet alors de refroidir l'hélium à la température d'ébullition de l'hydrogène liquide, c'est-à-dire en dessous de son point d'inversion. On réalise alors une nouvelle détente de JOULE-THOMSON sur l'hélium dont une partie seulement se liquéfie. Les gaz non liquéfiés sont récupérés à la sortie du liquéfacteur après avoir contribué au refroidissement des gaz en cours de liquéfaction. Les quantités de gaz liquéfiés étant faibles, le liquéfacteur fonctionne de manière continue tout au long d'une expérience.

L'organisation générale du liquéfacteur est la suivante (fig. I.12): Le réservoir à azote liquide (1) contient les premiers échangeurs de chaleur constitués de canalisations de gros diamètre. A la sortie de ces échangeurs, les gaz sont introduits dans la queue (2) du liquéfacteur où ils passent dans les échangeurs de chaleur et où ils subissent les détentes. La partie la plus froide du liquéfacteur est son extrêmité inférieure (3) où vient se fixer le porte-échantillon (4). Un syphon à azote liquide (5) soudé le long de cette queue et s'enroulant autour de son extrêmité accélère le refroidissement jusqu'à 77° K.

La queue du liquéfacteur est protégée des échanges thermiques avec l'extérieur par :

- un écran contre les radiations (6) : c'est un cylindre argenté amovible porté à 77° K ; il réduit les pertes par rayonnement dans un facteur 100.
- un vide d'au moins 10^{-5} torr à l'intérieur d'un cylindre (7) prolongé par une éprouvette en quartz (8), tous deux amovibles pour permettre l'accès au porte-échantillon.

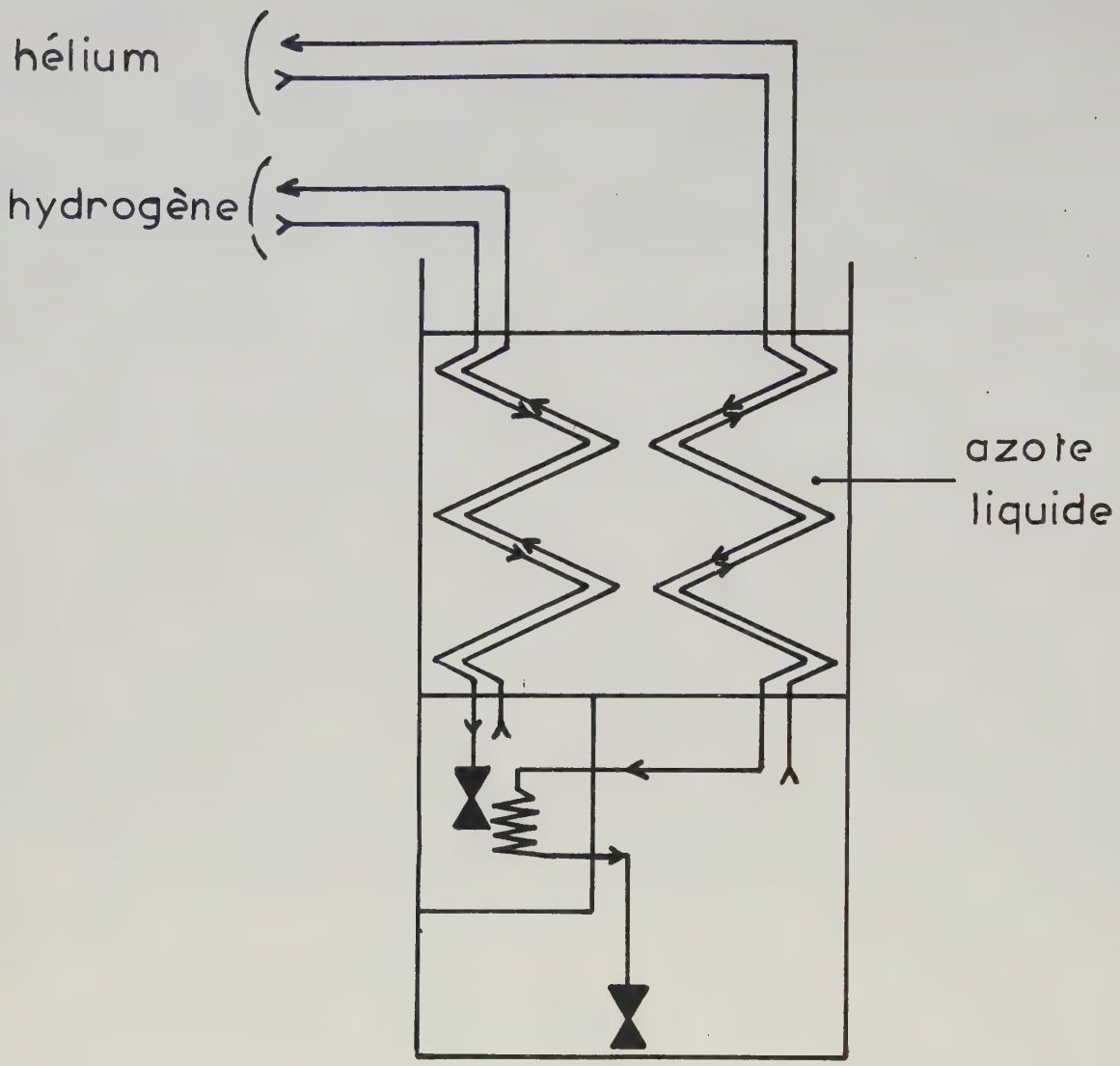


Fig.I.11

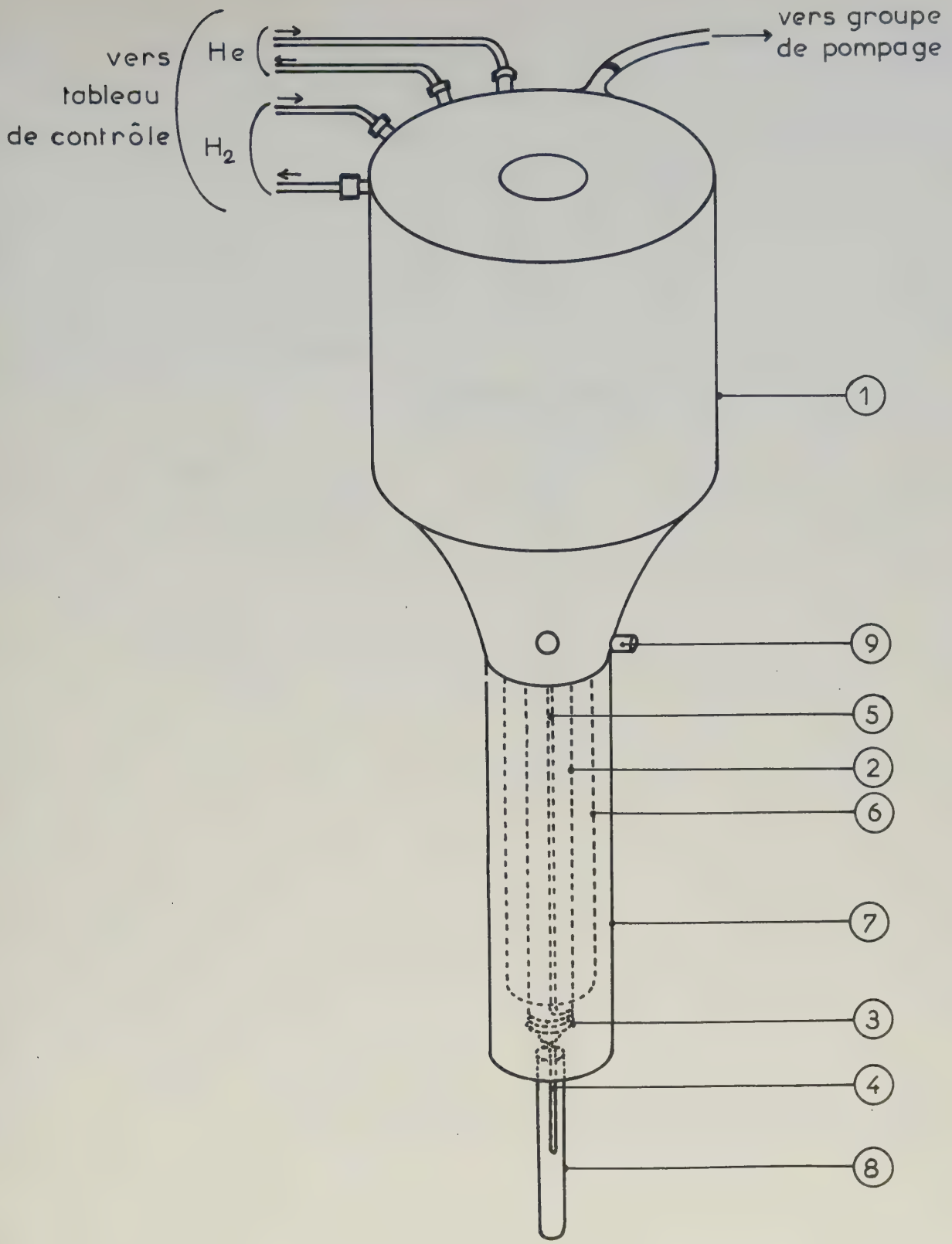

vers
tableau
de contrôle
He
H_2
vers groupe
de pompage
1
9
5
2
6
7
3
4
8

Fig.I.12

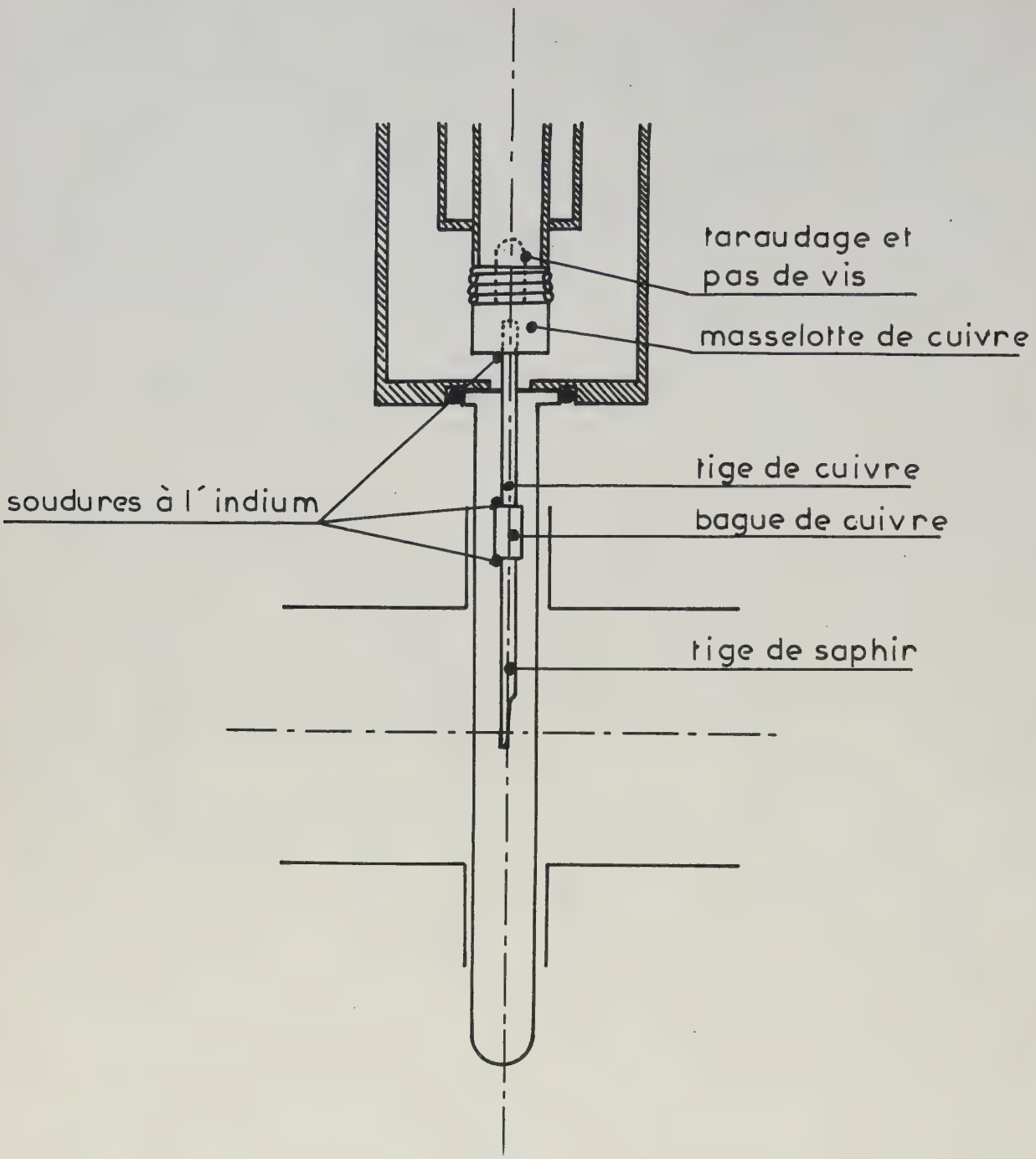


Fig.I.13 - montage du porte échantillon

La température de l'extrêmité inférieure du liquéfacteur est mesurée au moyen d'un thermocouple Au-Fe-chromel dont la soudure de mesure est directement soudée au dewar ; les fils du thermocouple sortent du dewar par un passage étanche (9).

I.3.1.2. Les appareillages annexes

- L'alimentation en gaz du liquéfacteur se fait à partir d'une rampe permettant en outre le contrôle et le réglage de la pression des gaz.
- Un tableau de contrôle permet de suivre la descente en température et régler la température de fonctionnement par variation des débits d'entrée et des pressions de sortie des gaz.
- Le vide à l'intérieur du dewar est réalisé au moyen d'un groupe de pompage comprenant une pompe mécanique, une pompe à sorption et une pompe ionique.
- Un pont potentiométrique à courant continu (A.O.I.P.) permet la mesure de la température.

I.3.1.3. Le porte-échantillon

Sa constitution devait répondre à deux exigences en partie contradictoires :

- Assurer une conduction thermique aussi bonne que possible entre l'échantillon et le dewar.
- Ne pas être métallique, au moins pour sa partie pénétrant dans la cavité, sous peine de perturber gravement les lignes de champs magnétique et électrique.

Aussi le montage suivant a-t-il été adopté (fig. I.13) :

L'échantillon est collé à l'extrêmité d'une tige taillée dans un monocristal de saphir. L'autre extrêmité de cette tige est argentée et soudée à l'indium à l'extrêmité d'une tige de cuivre par l'intermédiaire d'une bague de cuivre. L'autre extrêmité de cette tige de cuivre est soudée, également à l'indium, à une masselotte en cuivre qui vient se visser à l'extrêmité inférieure du dewar.

Les longueurs respectives de tiges de cuivre et de saphir sont ajustées de manière que le méplat de la tige de saphir se trouve au centre de la cavité et que la partie métallique la plus basse du porte-échantillon affleure juste la paroi supérieure de la cavité.

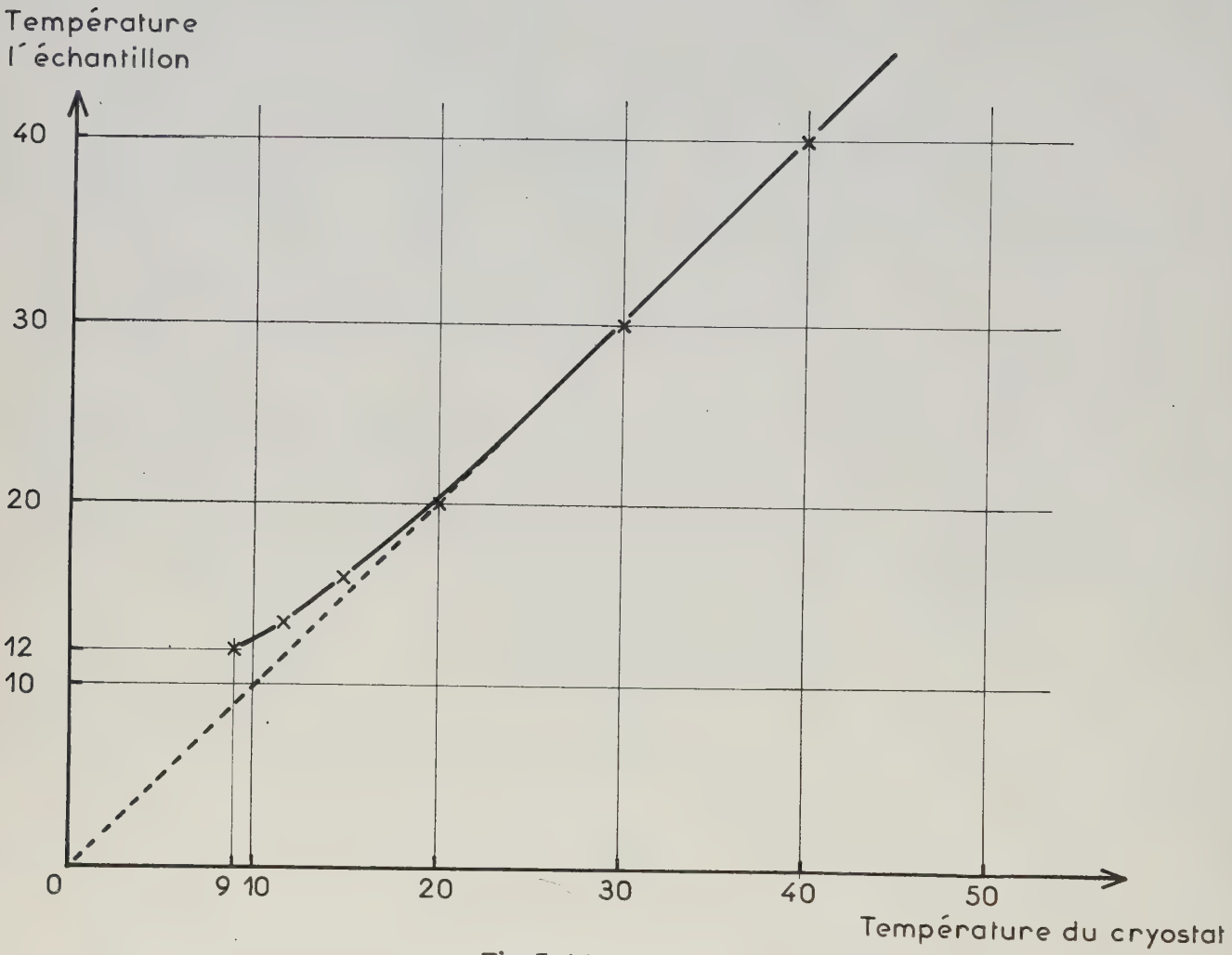

Température
l'échantillon
40
30
20
12
10
0
9
10
20
30
40
50
Température du cryostat

Fig.I.14

Le cuivre et le saphir ont été choisis pour leurs bonnes conductivités thermiques ; celle du cuivre étant néanmoins supérieure à celle du saphir, nous nous sommes attachés à raccourcir au maximum la tige de saphir.

I.3.1.4. Fonctionnement et performances (16)

La descente en température se fait en 3/4 d'heure environ. Bien que le constructeur annonce 4,2° K à l'extrêmité froide du cryostat, nous n'avons jamais pu descendre en-dessous de 9° K. Cette température est d'ailleurs parfaitement reproductible.

Une fois la descente en température terminée, il est possible de faire varier la température du cryostat dans une certaine mesure. En effet, la température du bain d'hélium liquide est fonction de la pression régnant au-dessus. Par augmentation de la pression de sortie de l'hélium gaz, la température est réglable de 9° K (pression de sortie de l'hélium pratiquement égale à la pression atmosphérique) à 30° K. Ce réglage se fait à partir du tableau de contrôle.

La détermination de la température exacte de l'échantillon a posé un problème majeur. En effet, il n'était pas possible de placer un thermo-couple ou une résistance (au carbone ou au gernanium) au niveau de l'échantillon (perturbation des lignes de champ à l'intérieur de la cavité et encombrement). D'autre part, la conduction thermique imparfaite entre l'échantillon et le dewar est responsable d'un écart entre leurs températures respectives, d'autant plus important que la température de fonctionnement est plus basse.

Nous avons déterminé la température atteinte par l'échantillon au moyen de mesures préalables de RPE sur du DPPH. Nous avons en effet vérifié que le DPPH suit la loi de CURIE, au moins jusqu'à 4,2° K[(a)]. Nous avons déduit de ces mesures la courbe (fig. I.14) donnant la température réelle de l'échantillon en fonction de la température du dewar mesurée au thermo-couple. On remarque que lorsque le dewar est à 9° K, l'échantillon est porté à 12° K. C'est effectivement la plus basse température utilisable atteinte à l'aide de cet appareil.

(a) Remarque :
Ce résultat est en contradiction avec les travaux de DUFFY et STRANDBURG (17) d'après lesquels la susceptibilité paramagnétique du DPPH ne suivrait pas la loi de CURIE. En fait, ces travaux ont pour objet deux formes du DPPH, le DPPH (I) et le DPPH (II), de points de fusion respectifs 106° C et 137° C appartenant à deux variétés cristallographiques du DPPH différentes de celle du DPPH utilisé dans le travail présent. Ce DPPH a été préparé par ZANCHETTA (10) par cristallisation dans le benzène. Il présente un point de fusion de 136° C et ses cristaux sont de structure monoclinique (18).

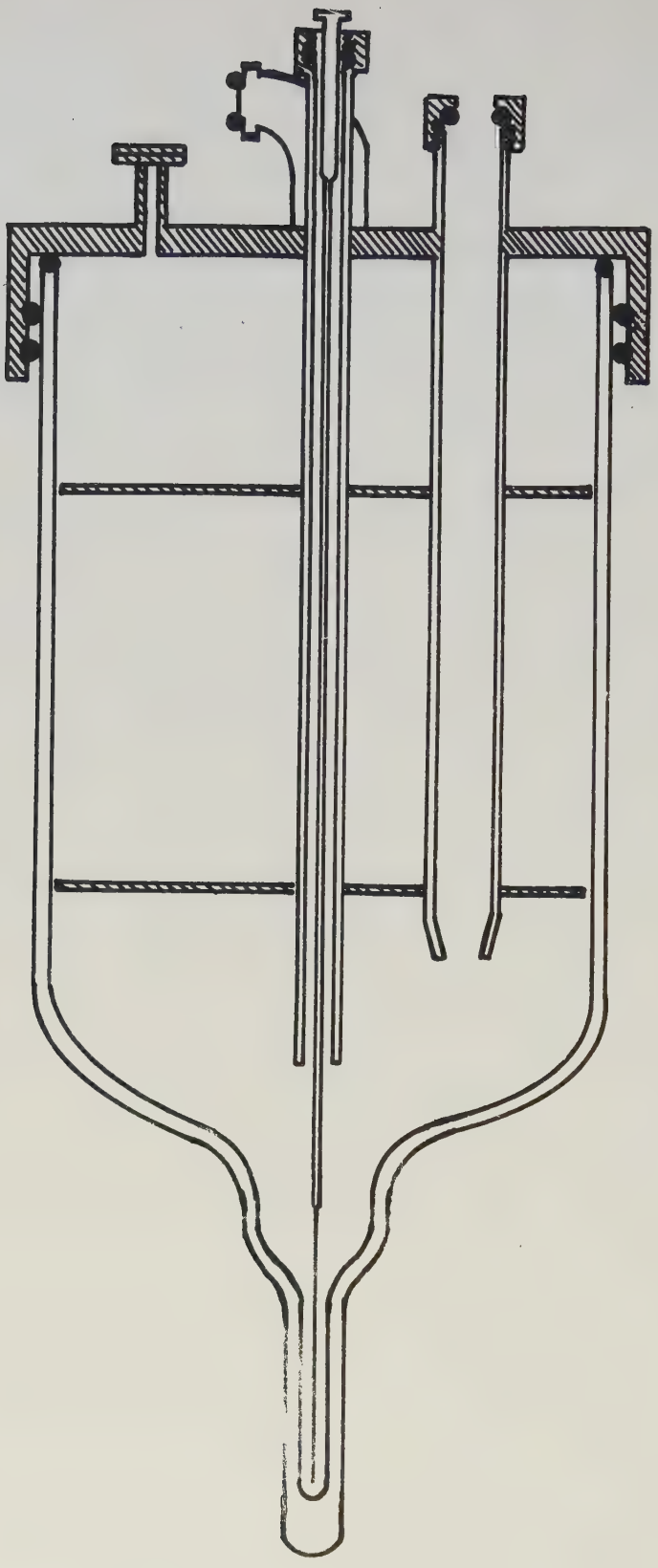


Fig. I. 15

Nous avons pu vérifier que ni l'éprouvette en quartz qui reste à température ordinaire, ni la tige de saphir à température de mesure quelconque ne présentaient de signal RPE. C'est également le cas de la graisse thermoconductrice avec laquelle l'échantillon est collé à la tige de saphir. Cependant, nous avons constaté un élargissement des raies lorsque certains de nos échantillons en poudre étaient mêlés sans précaution à la graisse. Aussi tous nos échantillons en poudre ont-ils été noyés dans la paraffine.

Nous avons vu que le liquéfacteur couvrait la gamme de températures 9° K - 30° K dans le mode de fonctionnement décrit précédemment. D'autres gammes de température sont accessibles dans les modes de fonctionnement suivants :

- hydrogène seul, dans le circuit "Hélium" avec prérefroidissement à l'azote liquide. La gamme de températures va de 20° K à 50° K. Ce mode de fonctionnement fut peu utilisé.
- Azote gazeux dans le circuit "Hélium", sans azote liquide dans le réservoir. Toutes les températures entre 65° K et 300° K sont accessibles. Les températures entre 65° K et 77° K sont obtenues par pompage.

Le liquéfacteur présente les avantages suivants :

- il permet de travailler pratiquement à toute température comprise entre 12° K et 300° K
- la température de fonctionnement est remarquablement stable.

Cependant, il faut noter les inconvénients suivants :

- mise en oeuvre d'un matériel important et lourd
- descente en température relativement longue
- consommation en gaz importante (l'hydrogène n'est pas récupéré)
- accès au porte-échantillon délicat nécessitant la régénération du vide lors du changement d'échantillon.

I.3.2. Le dewar à l'hélium liquide

Ce dewar a été construit en pyrex et en quartz. Sa particularité essentielle est qu'il ne possède pas de garde d'azote : une double paroi et une argenture constituent les seuls isolements thermiques. D'autre part, il comporte une

queue suffisamment fine pour pénétrer dans la cavité résonante. La difficulté essentielle rencontrée dans sa conception fut alors d'assurer une quantité suffisante d'hélium liquide pour refroidir l'échantillon.

Le dewar comporte deux parties (fig. I.15) :

- un corps cylindrique assez haut dont le diamètre est imposé par l'écartement des bobines de l'électro-aimant. Il est entièrement en pyrex.
- une queue fine pénétrant dans la cavité. Elle n'est pas argentée en raison de l'effet de peau. La paroi externe est en pyrex tandis que la paroi interne est en quartz suprasil. En effet, le pyrex ne présente pas de signal RPE à la température ordinaire, le quartz n'en présentant pas jusqu'à 4,2° K.

Le corps du dewar est surmonté d'un "chapeau" en cuivre muni de trois joints toriques assurant l'étanchéité de l'ensemble ; ce chapeau comporte également un orifice pour le transfert de l'hélium liquide et un orifice pour la récupération de l'hélium gazeux, et il soutient un tube guidant le porte-échantillon muni d'un passage étanche ; ce tube en acier inoxydable porte deux écrans thermiques superposés.

Le porte-échantillon n'a qu'un simple rôle mécanique : il se compose simplement d'un petit cylindre de cuivre plein permettant une fixation étanche au chapeau, soudé à un long tube en acier inoxydable de faible diamètre. Ce tube porte une tige en quartz "suprasil" sur lequel l'échantillon est collé à l'aide d'un vernis (G.E. 7301).

- BIBLIOGRAPHIE -

(1) GORTER C.J., International Conference in "Spectroscopie des radiofréquences", Bruxelles (1961)

(2) URSU J., La résonance Paramagnétique Electronique, Dunod 1968

(3) ALGER R.S., Electron Paramagnetic Resonance, Interscience Publishers 1968

(4) GIORDIMAINE J.A., L.E. ALSOP ., F.R. NASH et C.H. TOWNES, Phys. Rev. 109, 302, (1958)

(5) CASIMIR H.B.G., DU PRE K.K., Physical 5,507 (1938)

(6) BLOCH F., Phys. Rev., 70.460 (1946)

(7) SLATER J.C., Microwave Electronics, D. Van Nostrand 1950

(8) INGRAM J.E. Free Radicals as studied by E.S.R. Butterworths Scientific Publication (1958)

(9) DYSON F.J., Phys. Rev., 9 8, 349 (1955)

(10) AL'TSHULER S.A., B.M. KOZYREV, Electron paramagnetic resonance, Academic Press, 1964

(11) ZANCHETTA J.V., Thèse Bordeaux (1965)

(12) DELHAES P. Thèse Bordeaux (1965)

(13) ROCH J. Thèse Paris (1956)

(14) POOLE C.P., Electron Spin Resonance, Interscience (1967)

(15) SANCHEZ E. Communication privée

(16) Manuel d'utilisation du liquéfacteur AIR PRODUCTS AND CHEMICALS

(17) DUFFY W.D.L., STRANDBURG J. of. Chem. Phys. 46, 456 (1967)

(18) MAÏSSEU J.J., Thèse Bordeaux (1966)

- Chapitre II -

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA RPE DANS LES CARBONES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans le chapitre précédent, nous avons rappelé quelques généralités sur la théorie et la technique de la Résonance Paramagnétique Electronique et nous avons décrit le spectromètre et les dispositifs de variation thermique que nous avons utilisés dans ce travail. Nous nous proposons, dans ce deuxième chapitre, de rappeler quelques définitions sur les carbones et leur classification. Nous analyserons ensuite les résultats obtenus en RPE sur l'ensemble des carbones et nous serons amenés à nous intéresser plus particulièrement aux résultats concernant les noirs de carbone . En effet, c'est un type particulier de cette famille , appelé P33, qui fait l'objet de ce travail dont nous exposerons alors les résultats expérimentaux en faisant ressortir leur apport original.

II.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1.1. Classification des carbones

L'étude de l'évolution des propriétés structurales, physiques et chimiques des carbones prégraphitiques, c'est-à-dire traités à des températures de traitement (HTT) supérieures à 1500° C, a mis en évidence leur aptitude à se transformer dans certains cas en graphite polycristallin. Ceci a permis une première

classification des carbones en "carbones graphitisables" et en "carbones non graphitisables". Cependant, une telle classification n'est pas suffisamment précise, il faut tenir compte également du mode d'obtention des différents carbones pour obtenir une classification satisfaisante (1) (2).

Les carbones se rangent ainsi en quatre catégories :

- carbones graphitisables ou "soft carbons" : ils sont obtenus par pyrolyse d'une substance organique en phase liquide à une température voisine de 400° C (cokes de brai, d'anthracène, de pétrole, etc.).
- noirs de carbone : ils sont obtenus par pyrolyse d'une substance organique en phase gazeuse à une température de l'ordre de 1000° C. Ces carbones sont plus ou moins graphitisables suivant la taille des grains obtenus ; ces grains sont en général de forme sphérique (P33, Thermax, etc.).
- carbones non graphitisables : obtenus par pyrolyse à l'état solide de résines (carbones vitreux).
- pyrocarbones : ils sont obtenus lors du cracking d'alcanes en phase gazeuse par dépôt du carbone à une température voisine de 2000° C. Ils présentent une orientation préférentielle des couches graphitiques qui se forment parallèlement à la surface de dépôt.

II.1.2. Généralités sur la RPE dans les carbones

II.1.2.1. Historique

Les premières observations de résonance paramagnétique électronique dans les carbones traités au-dessus de 1400° C et dans les carbones "basses températures" furent réalisées respectivement par CASTLE (3), et INGRAM (4) et UEBERSFELD (5). Ces derniers auteurs mirent en évidence un signal de RPE intense dans des substances organiques pyrolysées vers 400° C et traitées de 500° C à 1000° C. Ce signal semblait disparaître pour des températures de traitement supérieures à 900° C.

Dans le même temps, CASTLE (6) et HENNING (7) effectuaient les premières mesures de RPE sur du graphite monocristallin et polycristallin.

Par la suite, un grand nombre de travaux vinrent confirmer ces résultats et les compléter, notamment dans le domaine des carbones "haute température" (HTT supérieure à 1500° C).

II.1.2.2. Paramagnétisme des carbones

Les études sur le paramagnétisme des carbones graphitisables (1)(8)(9)(10)(11)(12) ont montré une évolution de l'intensité du paramagnétisme en fonction de la température de traitement du type de celui représenté sur la figure II.1 (13)(14)(15). En effet, la présence de deux types de paramagnétisme en proportions très variables a pu être mise en évidence par l'étude des variations thermiques de la susceptibilité :

- un paramagnétisme dépendant de la température de mesure attribué à des centres localisés suivant la loi de CURIE $\chi_p = \text{Cste } T^{-1}$
- un paramagnétisme de PAULI attribué aux électrons de conduction. On montre (16) que dans le cadre d'un modèle de bandes d'énergie

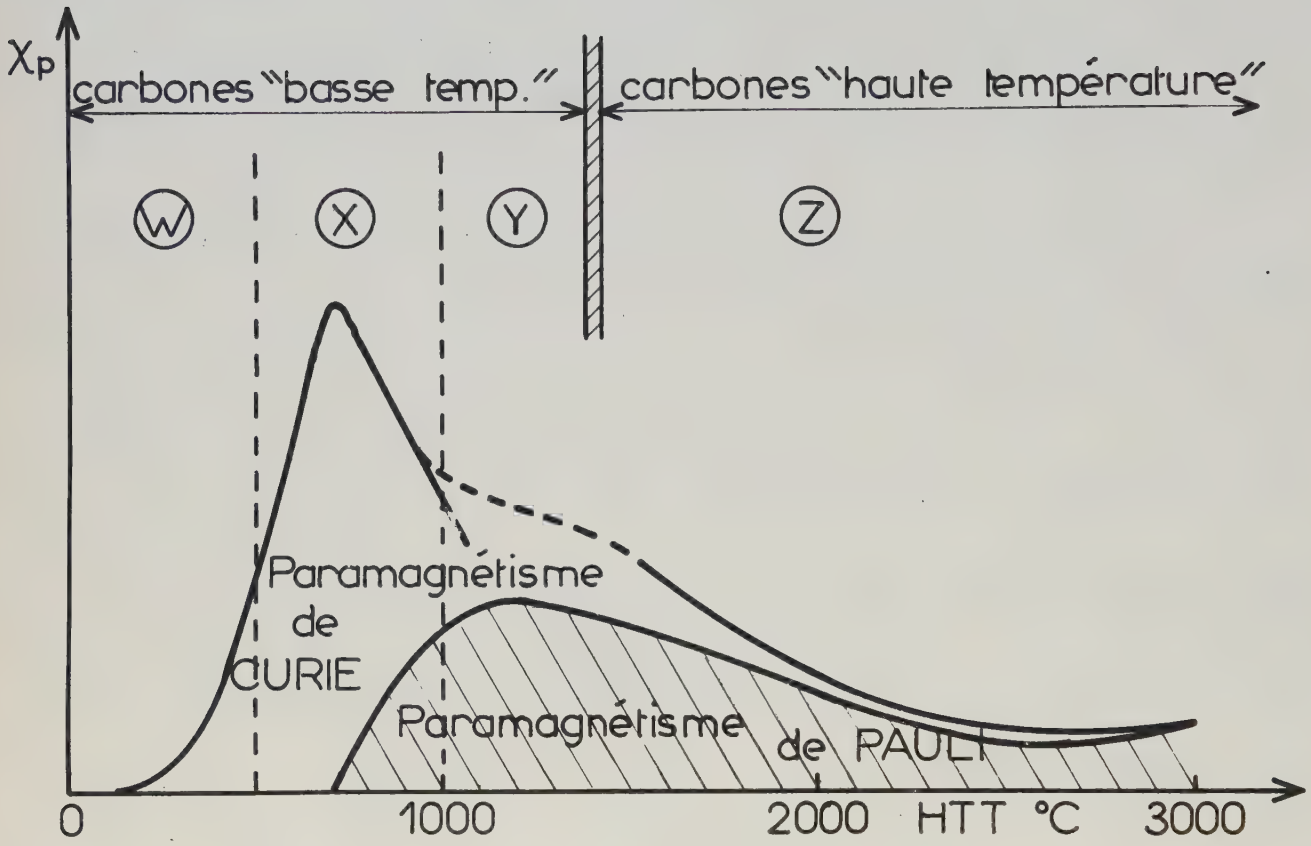
$$\chi_p = \mu_B^2 \int_{-\infty}^{+\infty} N(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE$$

où μ_B est le magnéton de BOHR.
N(E) la densité de niveau autour du niveau d'énergie E
f(E) la fonction de FERMI $f(E) = \frac{1}{1 + \exp^{(E - \xi)/kT}}$, ξ étant le niveau de FERMI à la température T.

Pour des températures telles que $kT << \varepsilon_o$, la susceptibilité est indépendante de la température de mesure. (ε_o:énergie du niveau de FERMI à 0° K).

L'ensemble des résultats tels qu'ils sont représentés sur la figure II.1 montre que l'on peut grossièrement définir trois zones principales :

- une première zone concernant les carbones "basse température" allant jusqu'à HTT = 1000° C environ : le paramagnétisme observé obéit à la loi de CURIE et semble dû principalement à des centres localisés.
- une zone intermédiaire où généralement la raie devient inobservable en raison, semble-t-il, d'une diminution du temps de relaxation spin-réseau (10) conduisant à un élargissement considérable de la raie de résonance.
- une zone allant de HTT = 1400° C à HTT = 3000°C : les carbones "haute température" présentent un paramagnétisme comprenant une composante de PAULI et une composante de CURIE, cette dernière disparaissant plus ou moins rapidement au cours de la graphitisation suivant le carbone considéré.



Evolution du paramagnétisme dans les carbones en fonction de HTT (plus Haute Température de Traitement)

Fig. II.1

D'autres carbones (noirs de carbone,pyrocarbones) présentent une évolution similaire dans la partie haute température. C'est dans ce domaine que fut réalisé le plus grand nombre de travaux, en particulier sur les noirs de carbone. Nous allons en voir la raison principale en étudiant plus précisément la RPE des carbones haute température.

II.1.3. Caractéristique de la RPE dans les carbones haute température

La RPE dans les carbones est caractérisée par des différences profondes selon que l'échantillon est sous forme massive ou pulvérulente.

II.1.3.1. Echantillon massif :

Il peut être monocristallin (monocristal de graphite) ou polycristallin (graphite polycristallin artificiel) ; la différence entre l'échantillon massif et l'échantillon pulvérulent aggloméré réside dans le contact électrique entre grains très nettement meilleur dans l'échantillon massif. Le monocristal de graphite présente un effet de peau important conférant au signal de RPE un caractère métallique (raie de forme dysonienne).

En effet, on a pu montrer que dans le graphite monocristallin (6)(7)(17)(18)(19) et polycristallin (20)(21), les centres paramagnétiques étaient uniquement des électrons de conduction (présentant un paramagnétisme de PAULI à peu près indépendant de la température de mesure), c'est-à-dire les électrons π des atomes de carbone, fortement délocalisés dans les plans graphitiques et occupant des niveaux d'énergie de la bande de valence voisins du niveau de FERMI. En outre, l'anisotropie structurale du graphite conduit à une délocalisation des électrons dans les plans graphitiques : cette délocalisation dite "bidimensionnelle" se traduit pas de grandes anisotropies des propriétés électroniques, comme par exemple la position et la largeur de la raie de RPE observée expérimentalement (19)(22), et dont les travaux théoriques de Mac CLURE et YAFET (23) rendent compte en ce qui concerne le facteur g. Dans le cas d'un graphite polycristallin, les valeurs obtenues pour ces grandeurs résultent d'un effet de moyennisation par les électrons de conduction passant d'un cristallite à un autre d'orientation différente,un grand nombre de fois durant le phénomène résonantiel.

II.1.3.2. Echantillon pulvérulent

Un tel échantillon est formé de grains de tailles variables d'un carbone à l'autre ; ces grains sont eux-mêmes constitués par des amas de cristallites qui sont considérés comme étant de "pseudo-monocristaux" dont la structure et les dimensions évoluent au cours du traitement thermique. Les interactions entre cristallites sont fortes : on sait que les électrons de conduction passent facilement d'un cristallite à l'autre à l'intérieur d'un grain (20).

Les grains peuvent être isotropes ou anisotropes ; expérimentalement, le critère d'anisotropie de grain est une modification de la forme de la raie de résonance et l'apparition d'une anisotropie de position sous l'effet d'une orientation par un champ magnétique (22). Lorsque les grains sont anisotropes, ils peuvent être orientés statistiquement ou présenter une orientation préférentielle à l'intérieur de la poudre. D'autre part, suivant la taille des grains, il peut y avoir ou non effet de peau. Cependant, si les grains sont de petites dimensions, de façon que cet effet n'apparaisse pas, deux types de résultats expérimentaux sont obtenus :

a) le grain est isotrope : c'est le cas lorsque les cristallites sont orientées d'une manière statistique à l'intérieur du grain. Il y a effet de moyennisation des grandeurs observables et la raie de résonance est symétrique et de forme assimilable à une courbe lorentzienne. Expérimentalement, on mesure alors les valeurs moyennes du facteur g et de la largeur de raie.

b) le grain est intrinsèquement anisotrope : ce cas se produit lorsqu'il existe une orientation préférentielle des cristallites à l'intérieur du grain. Cette distribution n'est pas connue et peut être différente d'un grain à l'autre : la raie de RPE devient asymétrique, sa largeur et sa position ne sont pas liées d'une manière simple aux valeurs moyennes $\overline{g}$ et $\overline{S}$ comme dans le cas précédent et deviennent difficilement exploitables (22)(24)(25).

On a donc deux types de carbones (25) :

- les carbones à grains isotropes : c'est le cas des noirs de carbone.
- les carbones à grains anisotropes : c'est le cas des carbones graphitisables tels que les cokes de brai ou d'anthracène.

Dans ce dernier type, seule la susceptibilité paramagnétique obtenue par intégration numérique est accessible si l'on a eu soin d'éliminer l'effet de peau (24). Pour les noirs de carbone, en revanche, on obtient les valeurs moyennes de toutes les grandeurs observables. L'étude RPE des noirs de carbone permet donc d'obtenir plus de renseignements que celle des carbones graphitisables.

C'est la raison pour laquelle un grand nombre de travaux ont été effectués sur des noirs de carbone. Nous allons en présenter les résultats essentiels.

II.1.4. Etudes par RPE des noirs de carbone

Les premières études sur des noirs de carbone P33 traités à haute température ont été réalisées par CASTLE et WOBSCHALL (13) et COLLINS et coll (25). Ils mirent en évidence une décroissance de la susceptibilité paramagnétique et une augmentation du facteur g et de la largeur de raie mesurés à température ordinaire lorsque HTT augmente, c'est-à-dire au fur et à mesure que le noir de carbone se graphitise. Le facteur g tend sans l'atteindre, même à HTT élevée, voisine de 3000° C, vers la valeur du graphite polycristallin (19). CASTLE et WOBSCHALL (13) posaient le problème de la nature des centres paramagnétiques : les évolutions du facteur g et du nombre de centres paramagnétiques en fonction de HTT permettaient de supposer que les électrons de conduction étaient responsables du paramagnétisme ; en revanche, une deuxième hypothèse, s'appuyant sur l'étroitesse relative des raies observées,laissait supposer que les centres paramagnétiques étaient localisés au voisinage de sites d'impuretés ou de défauts de réseau, l'évolution du facteur g pouvant être due à une interaction entre ces centres localisés et les électrons de conduction dont la résonance, trop large, ne pouvait être observée.

Par la suite, des travaux sur un grand nombre de noirs de carbone ont permis de compléter et de généraliser ces premiers résultats, en particulier à la faveur de variations thermiques des grandeurs observables (χ_p, g, S). Ainsi, la variation thermique de χ_p montra une évolution en fonction de la température de mesure analogue à celle de la loi de CURIE mais avec une déviation par rapport à cette loi qui permit à MROZOWSKI (27) d'interpréter le paramagnétisme des noirs de carbone comme étant la somme d'un paramagnétisme de PAULI dû aux électrons de conduction et d'un paramagnétisme de CURIE dû à des centres localisés. La susceptibilité observée χ_{total} peut alors s'écrire :

$$\chi_{total} = \chi_{Pauli} + \chi_{Curie}$$

où χ_{Pauli} est supposé à peu près indépendant de la température de mesure.

MROZOWSKI émit également l'hypothèse que la position de la raie observée à température ordinaire résultait d'un "effet de mélange" entre les facteurs g des électrons de conduction et des centres localisés ce qui conduit à la relation :

$$g = x\, S_{cond} + (1 - x)\, S_{loc}$$

x étant la fraction de la susceptibilité due aux électrons de conduction

$$x = \frac{\chi_{Pauli}}{\chi_{total}}$$

et g_{cond} et g_{loc} étant les valeurs des facteurs g que l'on pourrait observer respectivement en l'absence de centre localisés (x = 1) ou en l'absence d'électrons de conduction (x = 0).

D'après MROZOWSKI, cet effet de mélange est provoqué par les électrons de conduction "échangeant" leur spin avec les centres localisés durant leur parcours à travers le matériau. Ce mécanisme doit être lent du fait de l'étroitesse relative des raies observées.

En admettant que les centres localisés résonnent à une fréquence indépendante de la température de mesure, de la température de traitement et du noir de carbone considéré, et voisine de celle de l'électron libre (g_f = 2,0023), on peut écrire : $(g - g_f) = x(g_{cond} - g_f)$. La variation thermique du paramagnétisme observé fournissant la valeur de x à toute température de mesure, il est possible dans ces conditions de déduire des valeurs expérimentales du facteur g la variation de g_{cond} en fonction de la température de mesure et de HTT. On montre alors (27)(28) que $g = g_{cond} - g_f$ n'atteint pas la valeur obtenue dans le cas du graphite polycristallin : $g_G - g_f$ = 2,0157 (10), la différence étant d'autant plus importante que HTT est faible. Pour tenir compte de cet écart, MROZOWSKI (27) introduit un facteur de correction α dépendant de HTT, de la température de mesure et du type de carbone considéré ; cette correction est attribuée à une diminution du couplage spin-orbite des électrons π due à l'abaissement du niveau de FERMI par rapport à celui du graphite, qui conduit à un déficit électronique dans la bande de valence d'autant plus important que HTT est faible.

Dans une étude rassemblant des résultats sur un grand nombre de noirs de carbone dont les particules sont de tailles très diverses (de 140 à 2900 Å de diamètre moyen), ARNOLD (28) a utilisé la relation proposée par MROZOWSKI (27) et a pu ainsi montrer que g_{cond} à température ordinaire évoluait avec les propriétés structurales des noirs de carbone :

- g_{cond} croît avec la taille moyenne des grains, tendant vers la valeur du graphite polycristallin (dimension moyenne des grains considérée comme étant infinie).

- g_{cond} croît lorsque la distance moyenne entre les plans graphitiques ($\overline{d}_{002}$) diminue, l'extrapolation à la valeur du graphite se faisant convenablement.

- g_{cond} croît vers la valeur moyenne du graphite lorsque les dimensions moyennes des cristallites dans les plans ($\overline{L}_a$) et perpendiculaires aux plans graphitiques ($\overline{L}_c$) augmentent.

En effet, il faut remarquer que les noirs de carbone, même formés de grains de taille moyenne relativement grande (de l'ordre de 2000 Å de diamètre pour 1 P33) lorsqu'ils sont traités à 3000° C ne se graphitisent jamais complètement. Ceci est dû à la forme sphérique de ces grains qui bloque le développement définitif de l'organisation structurale.

Récemment, MARCHAND et AMIELL (29) ont effectué une étude systématique de la cinétique de graphitisation du noir de carbone P33. Ce travail a permis de préciser l'évolution du nombre de centres localisés et du nombre d'électrons de conduction, et de relier l'évolution du facteur g des électrons de conduction au développement de l'organisation tripériodique (diminution de la distance moyenne entre plans graphitiques $\overline{d}_{002}$ et augmentation de $\overline{L}_c$). Ces auteurs montrent également que, si l'on porte la susceptibilité paramagnétique totale mesurée en fonction de kt, t étant la durée de traitement à une HTT donnée et k une constante ne dépendant que de HTT, les points expérimentaux se placent sur une courbe unique présentant un maximum dans la région des faibles HTT et des faibles durées de traitement et une décroissance régulière lorsque kt augmente (fig. II.2).

Signalons, en outre, les études de KESTER (30) et MROZOWSKI (14) sur des noirs de carbone P33 irradiés aux neutrons. Ils ont montré que l'effet essentiel de l'irradiation est la création de centres localisés (augmentation de la composante de CURIE pour des doses croissantes d'irradiation). KESTER a ainsi vérifié que la susceptibilité paramagnétique était proportionnelle à l'inverse de la température de mesure jusqu'à 4,2° K. Il a été mis également en évidence que l'évolution du facteur g pour des doses d'irradiation décroissantes est très semblable à celle mise en évidence dans les P33 non irradiés pour des HTT croissantes.

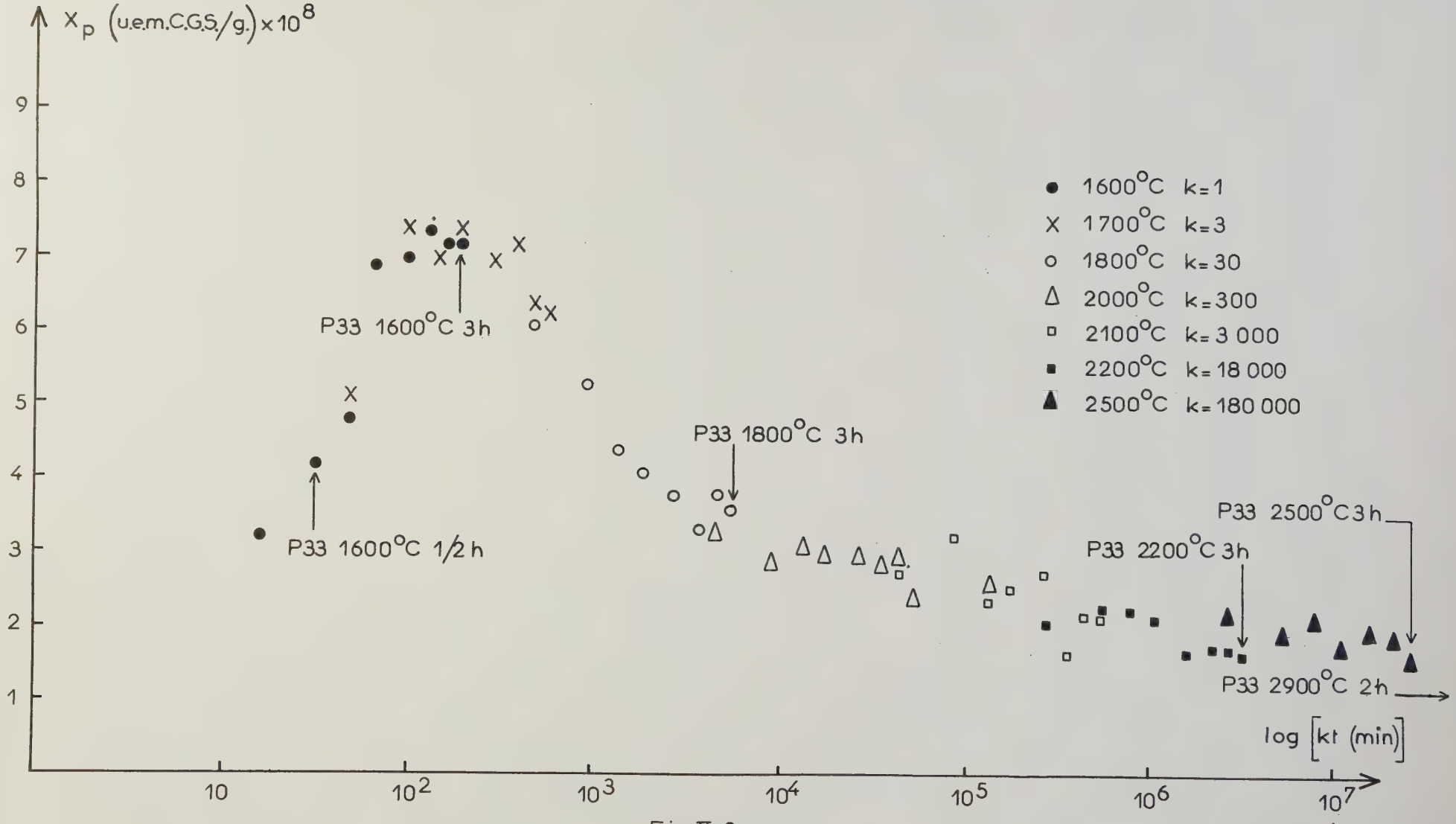

X_p (u.e.m.C.G.S./g.) $\times 10^8$
9
8
7
6
5
4
3
2
1
10
10^2
10^3
10^4
10^5
10^6
10^7
log [kt (min)]
P33 1600°C 3h
P33 1600°C 1/2 h
P33 1800°C 3h
P33 2200°C 3h
P33 2500°C 3h
P33 2900°C 2h
1600°C k=1
1700°C k=3
1800°C k=30
2000°C k=300
2100°C k=3 000
2200°C k=18 000
2500°C k=180 000

Fig.II.2

Il convient de noter que dans toutes les études précédentes, si les auteurs mentionnent les mesures de largeur de raie, essentiellement d'ailleurs à température ordinaire, aucun essai d'interprétation n'a encore été réalisé. Seule la variation thermique entre 300° K et 77° K de l'anisotropie de la largeur de raie d'un monocristal de graphite a été étudiée et paramétrée (33). En revanche, plusieurs tentatives ont été faites pour relier les évolutions du facteur g et de la susceptibilité diamagnétique χ_{dia} : nous allons les examiner à présent.

II.1.5. Corrélation entre le facteur g et la susceptibilité diamagnétique :

CASTLE et WOBSCHALL (13) furent les premiers à noter les évolutions similaires de ces deux grandeurs en fonction de HTT dans des noirs de carbone. Par la suite, plusieurs auteurs ont confirmé ce parallélisme (27) (12) mais la première corrélation quantitative a été proposée par PACAULT, UEBERSFELD et coll (31). Ces auteurs ont montré que les variations thermiques respectives des anisotropies du facteur g et du diamagnétisme d'un pyrocarbone fabriqué à 2100°C étaient identiques. Cependant, d'une part, les travaux théoriques (23) n'ont jamais pu interpréter une corrélation aussi simple, d'autre part, l'analyse d'un ensemble de résultats expérimentaux obtenus sur noirs de carbone P33 et sur pyrocarbones a permis à MARCHAND (32) de démontrer qu'il n'existait pas de relation générale permettant de rendre compte de l'ensemble des résultats obtenus.

Ce résultat a été récemment confirmé par MARCHAND et AMIELL (18) lors de leur étude de la cinétique de graphitisation du noir de carbone P33.

II.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous allons exposer les résultats des mesures de RPE et de susceptibilité magnétique statique obtenus sur six échantillons de noir de carbone P33 ayant subi des traitements thermiques différents. Les mesures de RPE ont été réalisées sur l'appareillage et les dispositifs de variations thermiques décrits au Chapitre I et celles de susceptibilité magnétique avec une balance magnétique mise au point au laboratoire et complétée par un dispositif de variation thermique permettant de couvrir une gamme de température importante (4,2° à 300° K)(35).

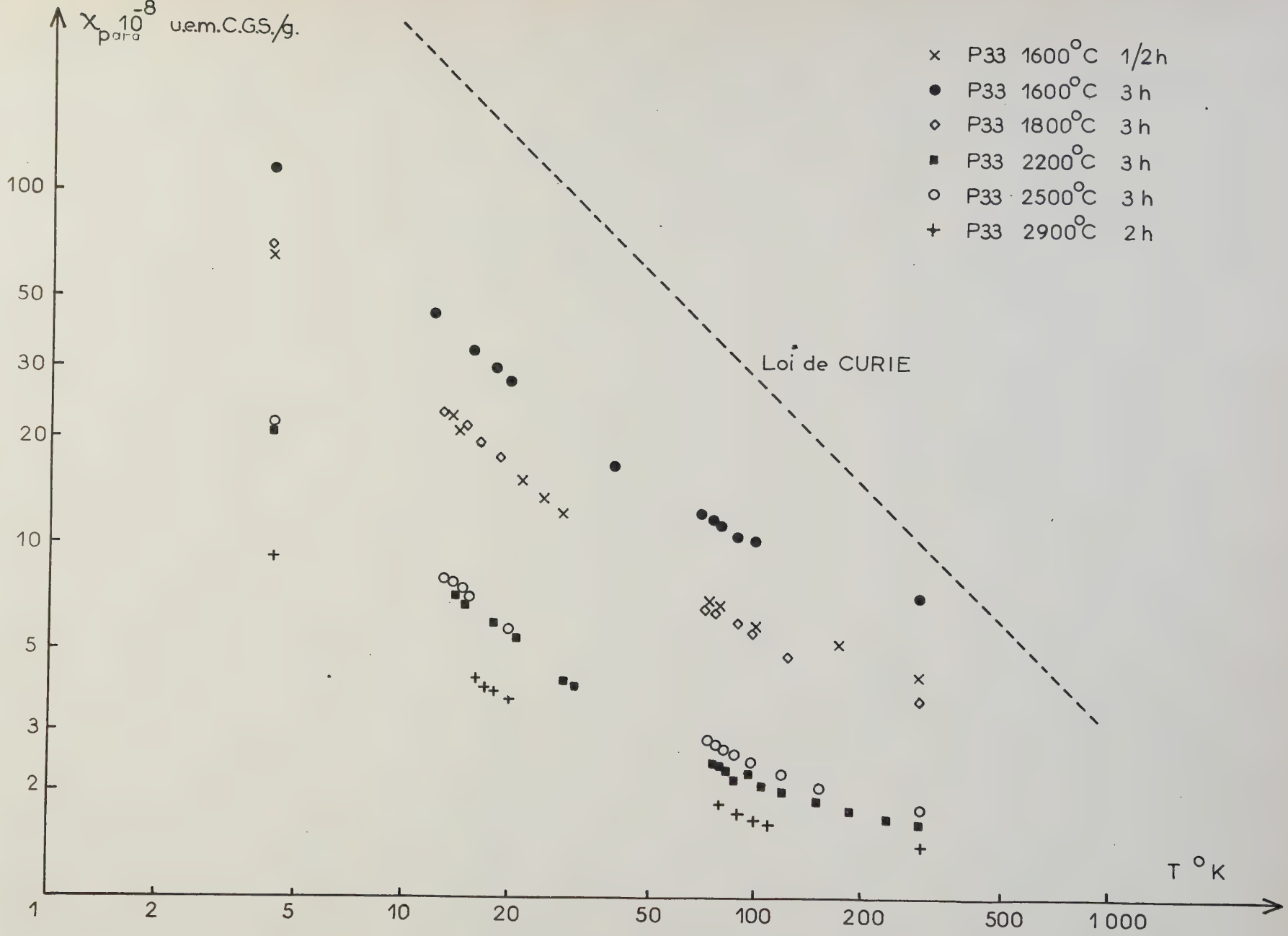

$\chi_{para}\ 10^{-8}$ u.e.m.C.G.S./g.
× P33 1600°C 1/2h
● P33 1600°C 3 h
◇ P33 1800°C 3 h
■ P33 2200°C 3 h
○ P33 2500°C 3 h
+ P33 2900°C 2 h
Loi de CURIE
100
50
30
20
10
5
3
2
1
2
5
10
20
50
100
200
500
1 000
T °K

Fig.II.3

II.2.1. Les échantillons

Les échantillons utilisés ont été préparés à partir du noir de carbone commercial P33 à l'état pulvérulent. Cette poudre a été prétraitée pendant plusieurs heures à des températures croissant lentement jusqu'à 600° C sous atmosphère d'argon, de manière à éliminer les impuretés. Les échantillons ont été ensuite traités à hautes températures dans un four à résistance de graphite également sous atmosphère d'argon (29).

Les différents traitement ont été choisis d'après la courbe unique de la susceptibilité paramagnétique, mesurée à température ordinaire, en fonction de la coordonnée relative (kt) donnée par MARCHAND et AMIELL (29) (fig. II.2).

- Un premier échantillon a été traité pendant une demi-heure à 1600° C (échantillon P33 - 1600° - 1/2 H ; $\overline{d}_{002}$ = 3,50 Å). Il se situe,sur la courbe en avant du maximum de susceptibilité.

- Un deuxième échantillon a été traité pendant trois heures également à 1600° C (échantillon P33 - 1600° - 3 H ; $\overline{d}_{002}$ = 3,48 Å). Il se situe approximativement au maximum de la courbe unique.

- Trois autres échantillons ont été traités pendant trois heures à, respectivement, 1800° C, 2200° C, 2500° C (échantillon P33 - 1800° - 3 H ; $\overline{d}_{002}$ = 3,456Å. P33 - 2200° - 3 H ; $\overline{d}_{002}$ = 3,43 Å. P33 - 2500° - 3H ; $\overline{d}_{002}$ = 3,40 Å). Le dernier échantillon a été traité pendant deux heures à 2900° C (échantillon P33 - 2900° - 2H ; $\overline{d}_{002}$ = 3,40 Å). Ces quatre échantillons se répartissent régulièrement sur la partie décroissante de la même courbe (figure II.2).

Pour les mesures de RPE, tous les échantillons ont été noyés dans de la paraffine afin d'éviter l'influence de l'oxygène de l'air sur les signaux de résonance et de pouvoir placer le carbone sur le porte-échantillon du dewar de variation thermique (cf. § I.3.1.).

II.2.2. Résultats obtenus en RPE

II.2.2.1. Mesures des susceptibilités paramagnétiques

Les valeurs des susceptibilités paramagnétiques mesurées sur les six échantillons à des températures allant de 4,2° K à 300° K ont été représentées en coordonnées logarithmiques sur la figure II.3. La détermination du paramagnétisme a été faite suivant la méthode habituelle ($\chi_p \sim D\,S^2$) (cf. I.1.4.), les raies présentées par tous les échantillons étant approximativement symétriques et lorentziennes à toute température de mesure. Il a été vérifié que les résultats

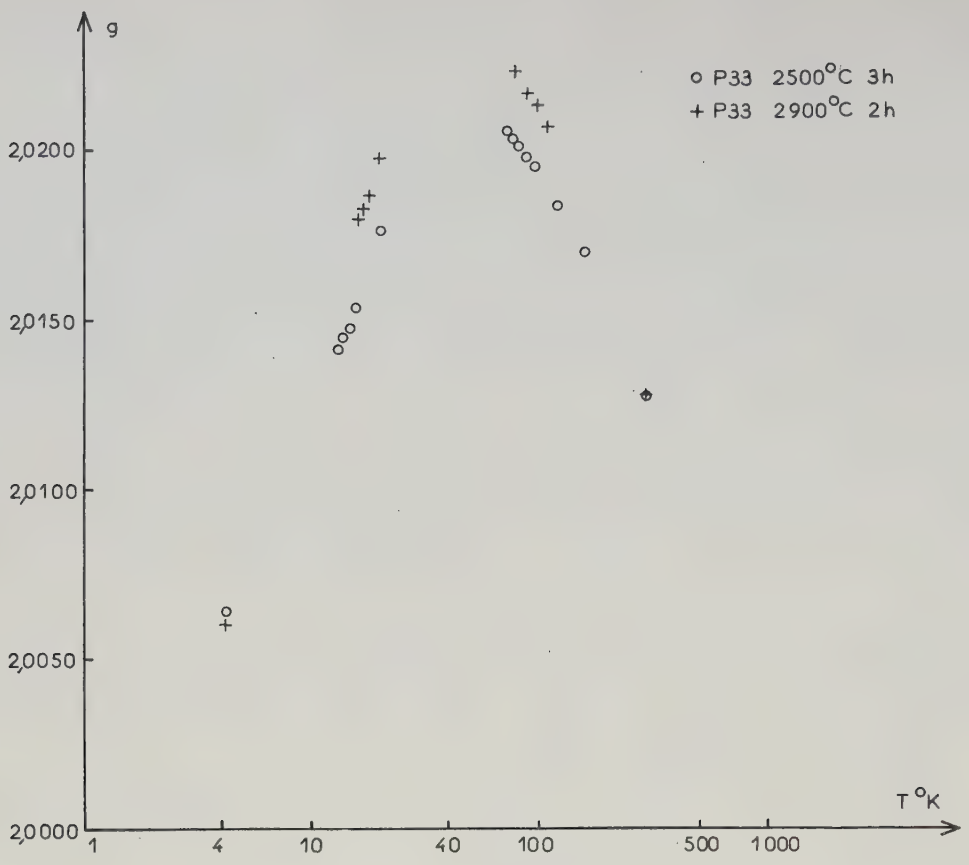


Fig.II.4

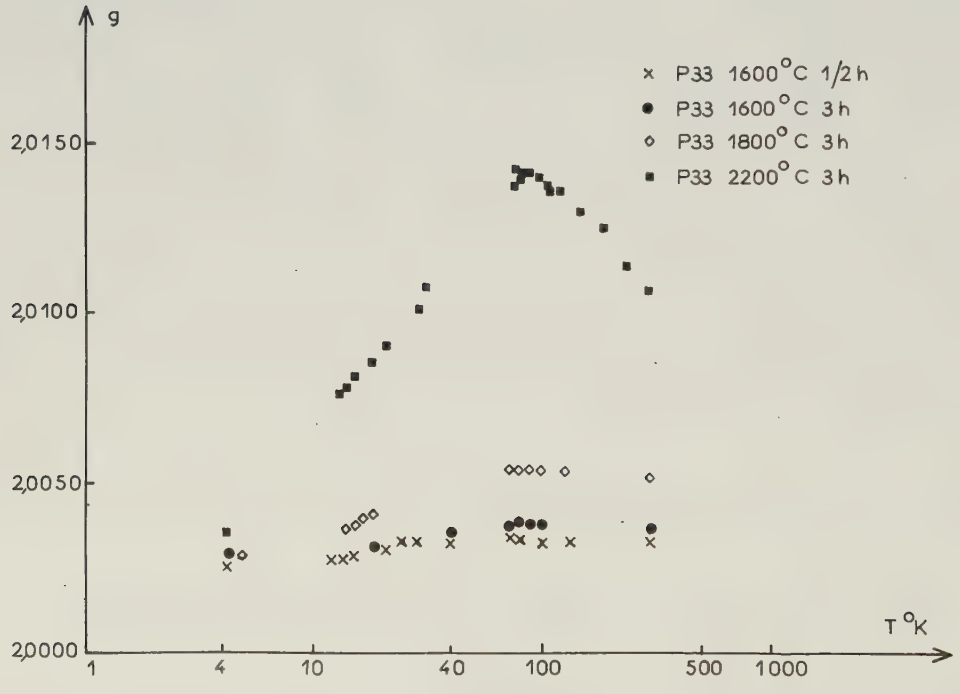


Fig.II.5

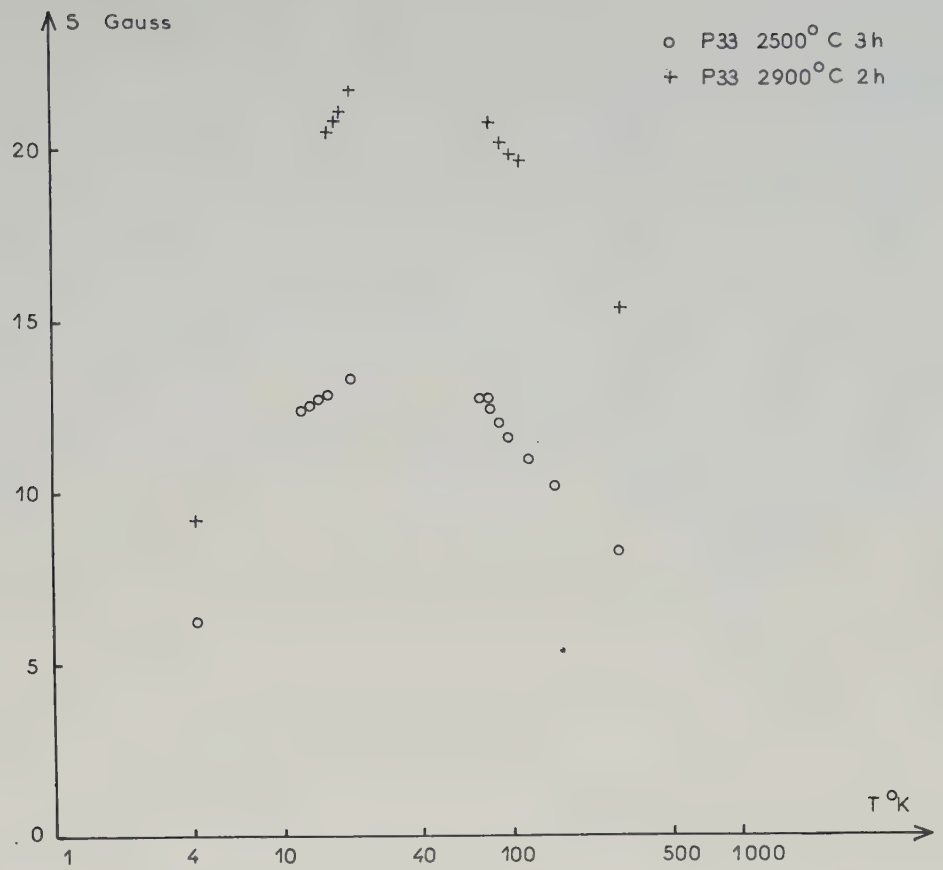


Fig. II.6

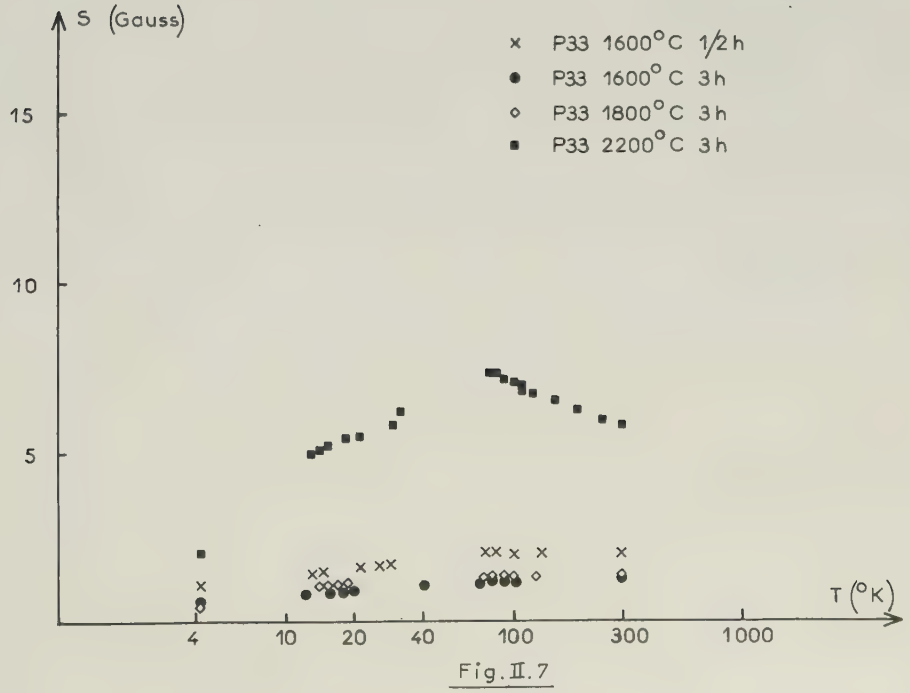


Fig. II.7

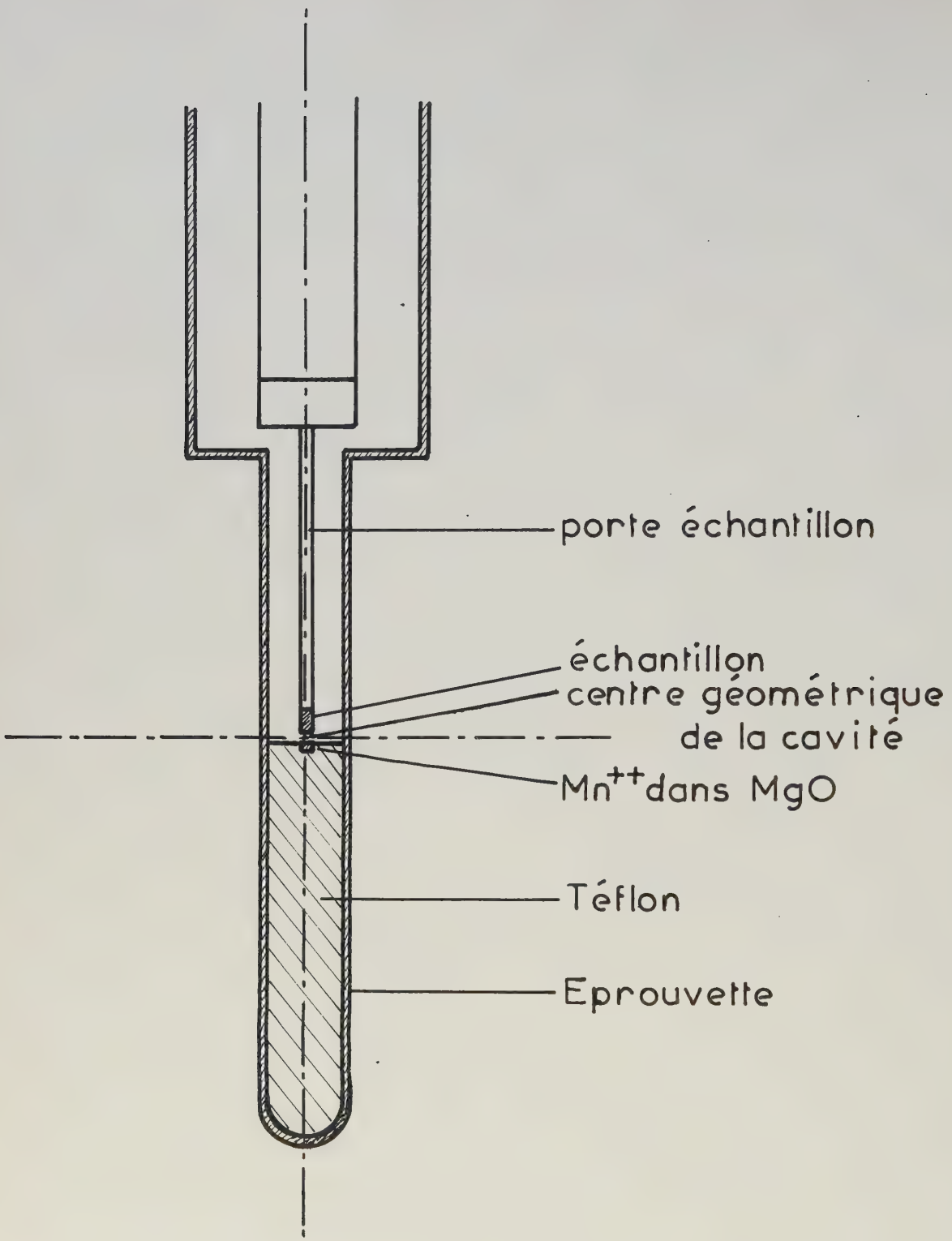

porte échantillon
échantillon
centre géométrique
de la cavité
Mn^{++} dans MgO
Téflon
Eprouvette

Fig.II.8

donnés par cette méthode sont en bon accord avec les valeurs obtenues à partir d'une double intégration des raies enregistrées par la méthode des trapèzes. Les mesures absolues des susceptibilités ont été réalisées à température ordinaire avec un échantillon de DPPH préparé au laboratoire (35) comme étalon de mesure. Les variations thermiques ont été effectuées soit avec un échantillon de Mn^{++} dans MgO, soit avec un échantillon de DPPH, comme référence.

II.2.2.2. Mesures des facteurs g et des largeurs de raie :

Les résultats concernant les facteurs g et les largeurs de raie mesurés à des températures allant de 4,2° K à 300° K pour les six échantillons sont rassemblés sur les figures II.4 et II.5 d'une part, II.6 et II.7 d'autre part.

Les facteurs g des quatre premiers échantillons (P33_1600°_1/2 H ; P33_1600°_3H ; P33_1800°_3 H ; P33_2200°_3H) ont été mesurés avec un échantillon de Mn^{++} dans MgO comme référence. Ce produit présente un spectre de RPE formé de six raies (g_1 = 2,1390 ; g_2 = 2,0854 ; g_3 = 2,0328 ; g_4 = 1,9813 ; g_5 = 1,9312 ; g_6 = 1,8825) (37). Les raies de résonance de ces quatre échantillons sont situées entre la troisième et la quatrième des raies de la référence. Aussi, celle-ci était placée directement dans la cavité de résonance comme l'indique la figure II.8. Cette méthode dite de la référence interne n'était pas utilisable dans le cas des deux derniers échantillons (P33 - 2500° - 3 H, P33 - 2900° - 2 H) leurs raies de résonance se superposant à l'une de celles de la référence surtout au voisinage du maximum de facteur g, rendant toute mesure impossible. Dans ces deux cas, les facteurs g ont alors été mesurés à l'aide d'un échantillon de DPPH (g = 2,0036) comme référence au moyen d'une double cavité de résonance.

On peut estimer l'incertitude expérimentale des mesures des facteurs g à $\frac{\partial g}{g} = \pm 2.10^{-4}$ et celle des mesures de largeurs de raie à $\frac{\partial S}{S} = \pm 5\ \%$.

II.2.2.3. Variations thermiques de la susceptibilité magnétique statique

Nous avons porté sur les figures II.9 et II.10 les valeurs obtenues pour quatre des échantillons en fonction de log (1000/T). Rappelons que la susceptibilité magnétique mesurée est la somme algébrique des composantes diamagnétiques et paramagnétiques ; la susceptibilité diamagnétique étant toujours prépondérante, même aux plus basses températures.

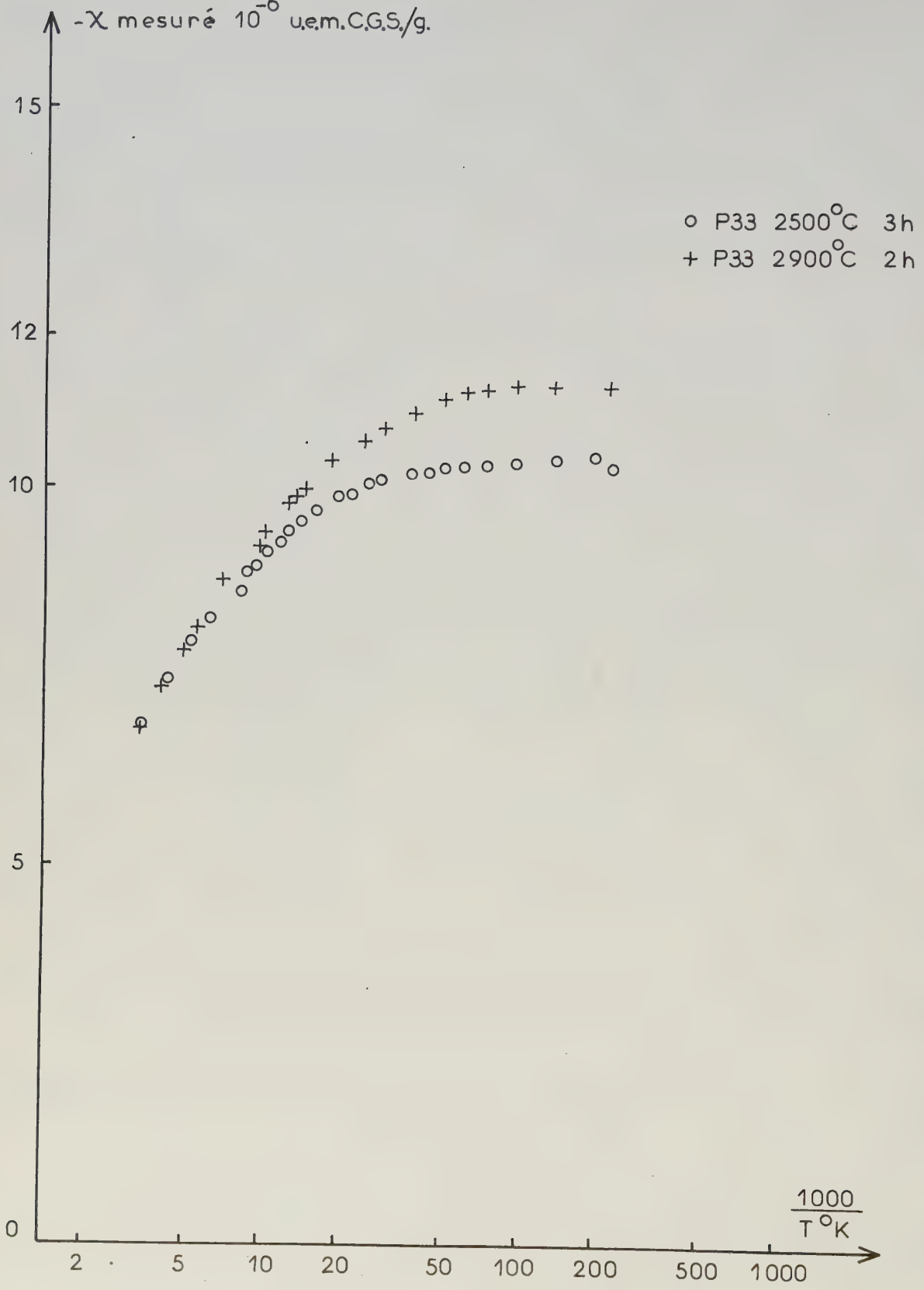

-χ mesuré 10^{-6} u.e.m.C.G.S./g.
15
12
10
5
0
o P33 2500°C 3h
+ P33 2900°C 2h
1000/T °K
2
5
10
20
50
100
200
500
1000

Fig.II.9

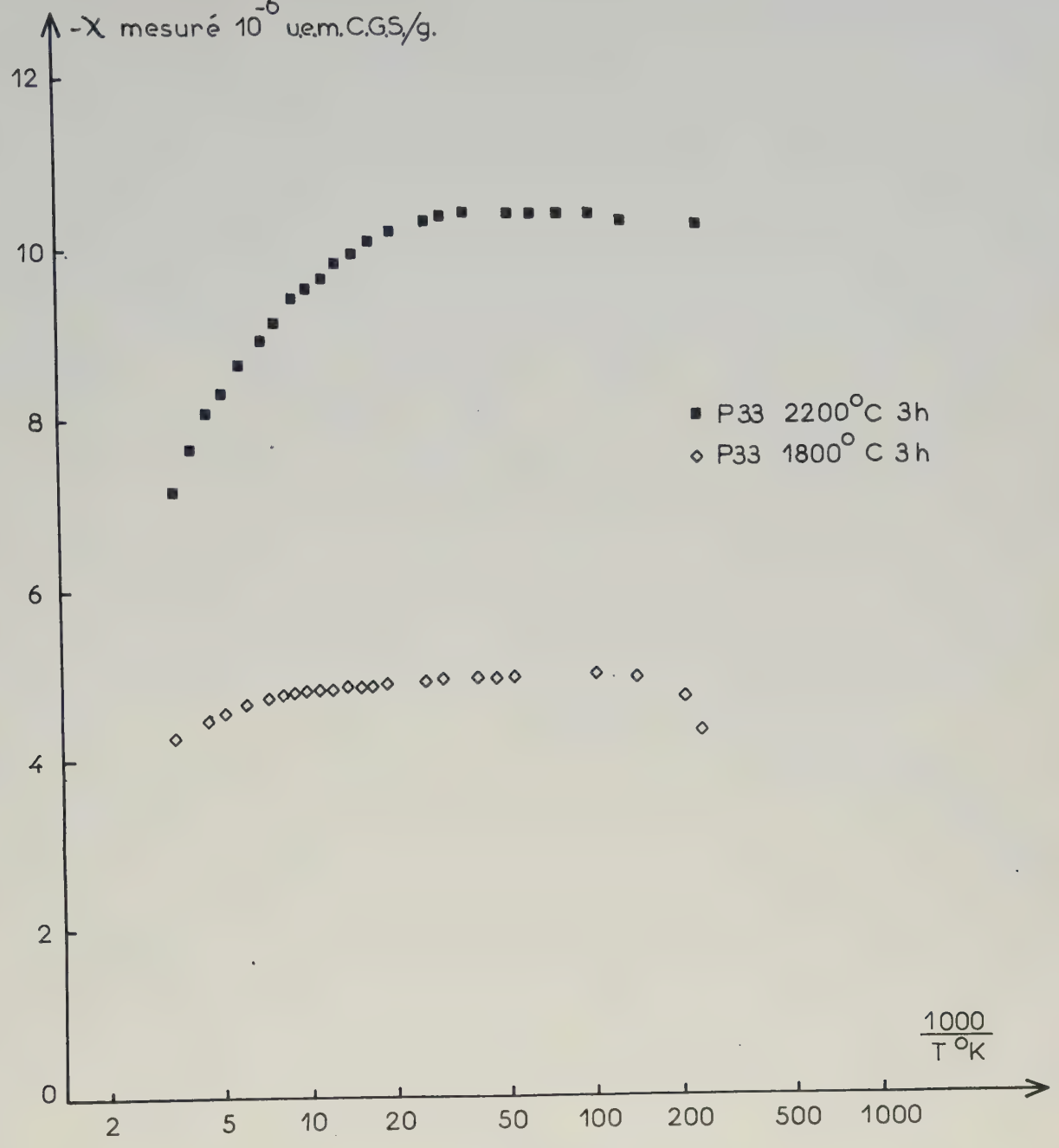

-X mesuré 10^{-6} u.e.m.C.G.S./g.
12
10
8
6
4
2
0
P33 2200°C 3h
P33 1800° C 3h
1000/T °K
2
5
10
20
50
100
200
500
1000

Fig.II.10

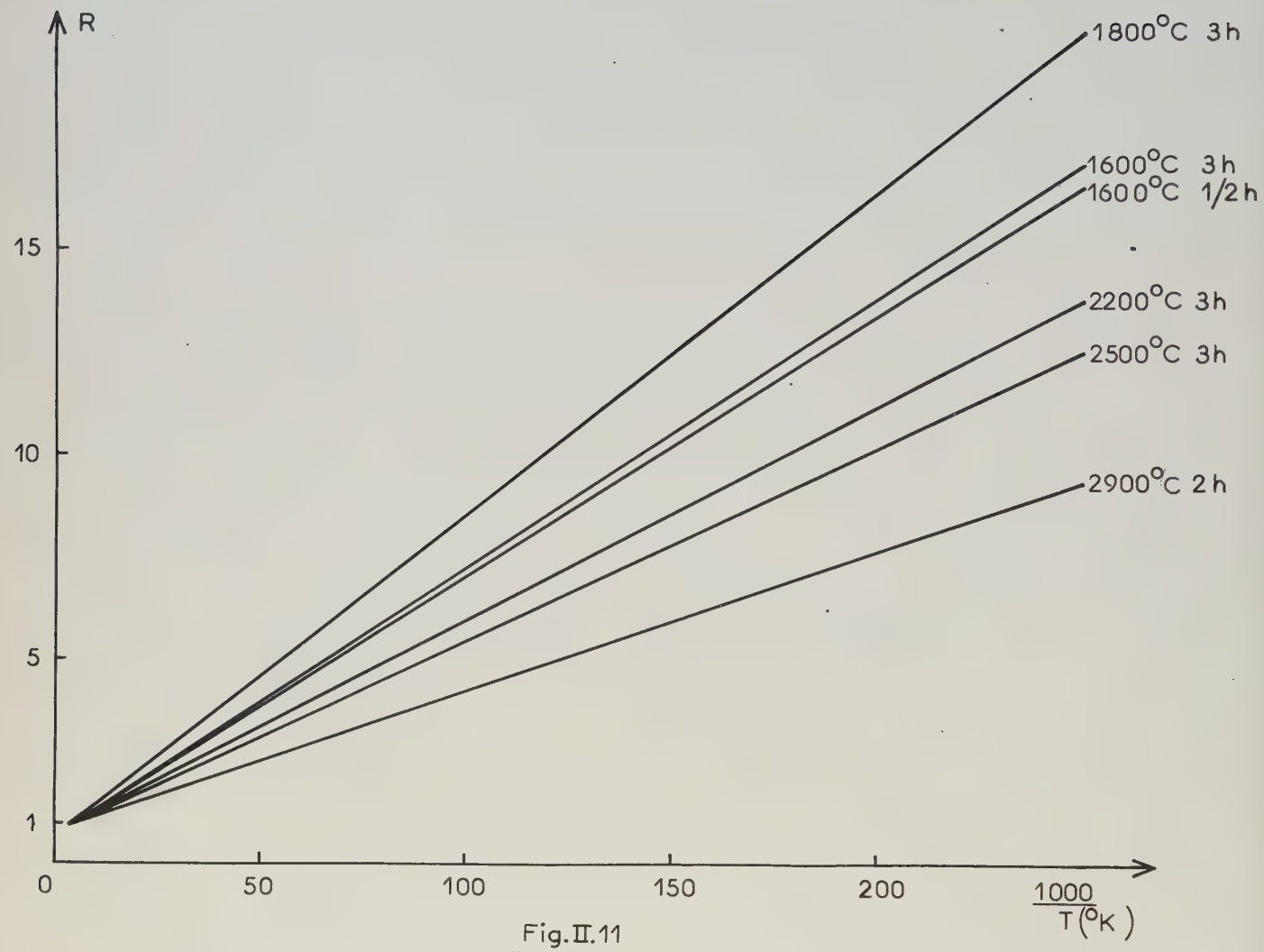

R
15
10
5
1
0
50
100
150
200
1000/T(°K)
1800°C 3h
1600°C 3h
1600°C 1/2h
2200°C 3h
2500°C 3h
2900°C 2h

Fig. II.11

II.2.3. Analyse qualitative des résultats

II.2.3.1. Etude du magnétisme

Les courbes de la figure II.3 montrent que le paramagnétisme est fortement dépendant de la température. Si l'on porte les valeurs des rapports de la susceptibilité paramagnétique mesurée à la température T à celle mesurée à température ordinaire en fonction de 1000/T, on obtient des droites ne passant pas par l'origine, donc présentant une déviation par rapport à la loi de CURIE; toutes les droites rencontrent l'axe des susceptibilités en des valeurs positives (fig. II.11).

D'autre part, les courbes représentant la susceptibilité magnétique statique en fonction de log (1000/T) font apparaître une diminution en valeur absolue de la susceptibilité aux basses températures due à la composante de CURIE de la susceptibilité paramagnétique observée. Connaissant la composante paramagnétique seule d'après nos résultats de RPE et en supposant une loi d'additivité, nous avons alors construit les courbes de la susceptibilité diamagnétique en fonction de log (1000/T) (figures II.12, II.13) pour les échantillons examinés.

On constate que la correction, importante aux basses températures n'est cependant pas négligeable comme on l'a toujours considéré jusqu'à présent dans le domaine de températures allant de 300° K à 77° K ; de plus, comme on doit s'y attendre, la susceptibilité diamagnétique tend vers une valeur constante aux basses températures si l'on tient compte des erreurs d'expériences additionnées par les deux techniques de mesure.

II.2.3.2. Etude du facteur g de la largeur de raie

On constate que les évolutions du facteur g et de la largeur de raie sont très voisines. Pour les trois premiers échantillons (P33 - 1600° - 1/2 H, P33 - 1600° - 3H, P33 - 1800° - 3H) aussi bien le facteur g que la largeur de raie restent approximativement constants sur une large gamme de température de mesure puis décroissent à plus basse température : les raies s'affinent et les facteurs g se rapprochent de la valeur attribuée à l'électron libre (g = 2,0023). Pour les trois autres échantillons (P33 - 2200° - 3H, P33 - 2500° - 3H, P33 - 2900° - 2H), on constate un maximum aussi bien pour le facteur g que pour la largeur de raie puis une rapide décroissance à plus basse température vers des

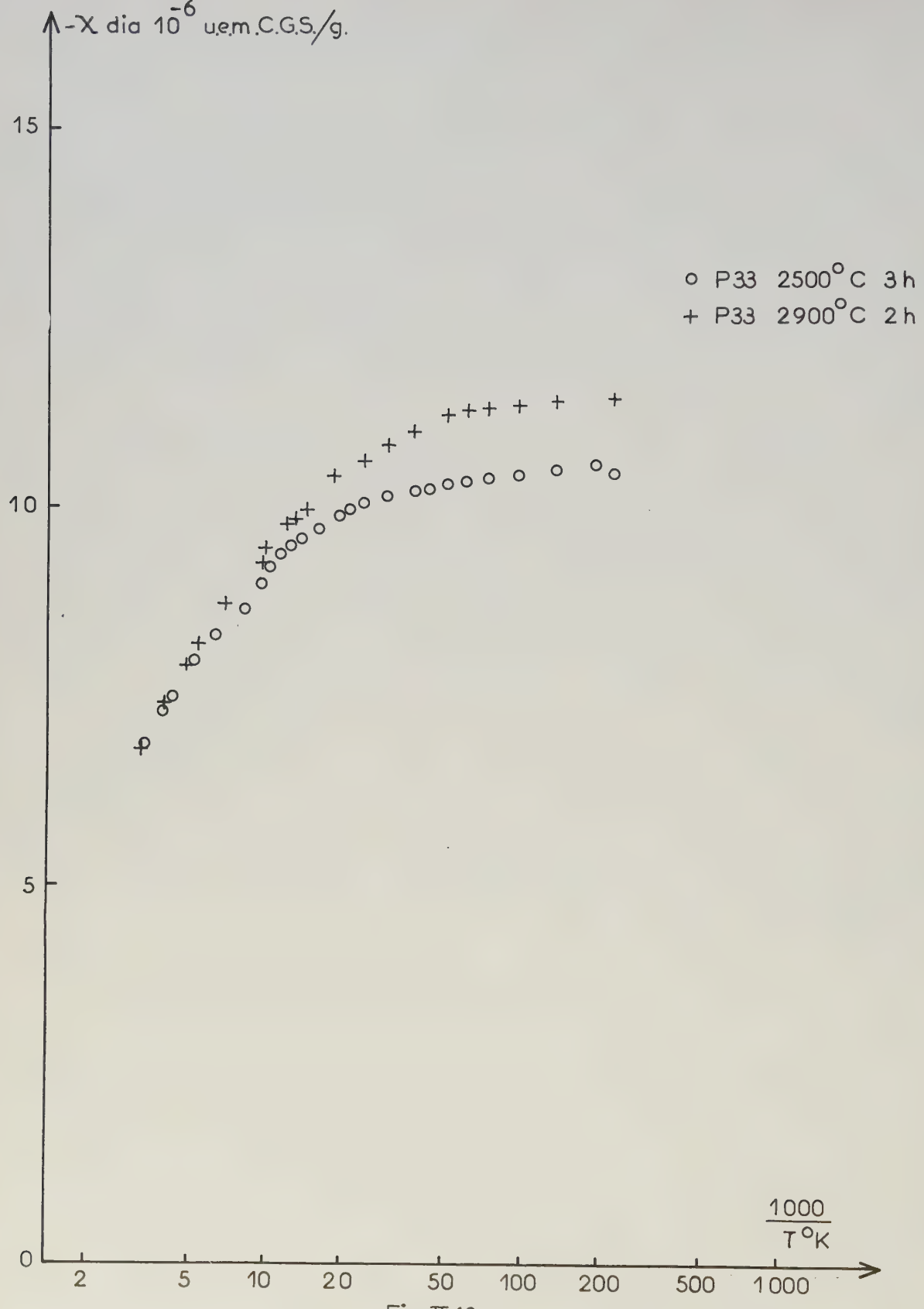

-X dia 10^{-6} u.e.m.C.G.S./g.
15
10
5
0
o P33 2500°C 3h
+ P33 2900°C 2h
1000/T°K
2
5
10
20
50
100
200
500
1000

Fig.II.12

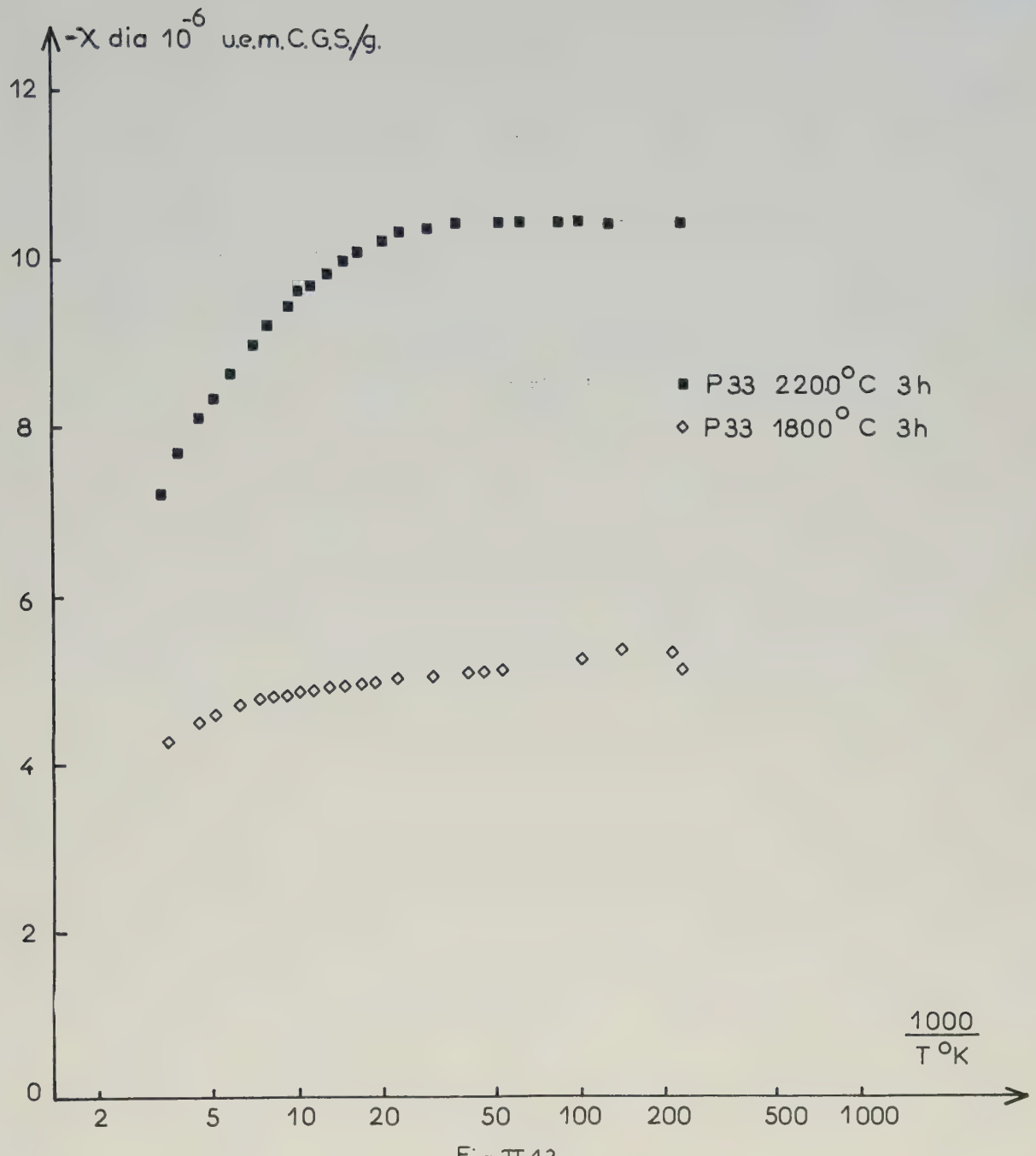

-X dia 10^{-6} u.e.m.C.G.S./g.
12
10
8
6
4
2
0
P33 2200°C 3h
P33 1800°C 3h
1000/T °K
2
5
10
20
50
100
200
500
1000

Fig.II.13

valeurs notablement inférieures aux valeurs obtenues à température ordinaire. Les facteurs g semblent tendre vers la valeur de l'électron libre quand la température décroît vers le zéro absolu.

Ce comportement du facteur g semble confirmer l'hypothèse d'additivité de MROZOWSKI (14) mentionnée précédemment. En particulier, on retrouve bien que le facteur g des centres localisés voisin de 2,0023 devient prépondérant à basse température.

Mais la similitude des comportements des facteurs g et des largeurs de raie suggère alors que l'on doit pouvoir formuler une hypothèse semblable dans le cas des largeurs de raie : la largeur de raie mesurée serait donnée par la somme pondérée de deux termes l'un lié aux électrons de conduction et l'autre aux centres localisés, ce dernier terme devenant également prépondérant à basses températures.

En définitive, ces résultats semblent confirmer aux très basses températures les hypothèses d'une loi d'additivité pour les susceptibilités paramagnétiques et pour les facteurs g. Mais, il apparaît à présent que les largeurs de raie doivent également pouvoir être interprétées à l'aide d'une loi d'additivité analogue. C'est ce que nous allons essayer de démontrer théoriquement dans le prochain chapitre pour l'ensemble des grandeurs expérimentales observées (χ_p, facteur g et largeur de raie).

- Bibliographie -

(1) KIIVE P., S. MROZOWSKI, Proc. of 3rd conf. Carbon, Buffalo, Pergamon Press 1959, p. 165

(2) CONROY J.S., R.L. SLYSH, D.B. MURPHY, C.R. KINNEY, Proc. of 3rd conf. carbon Buffalo, Pergamon Press (1959) p. 395

(3) CASTLE J.G., Phys. Rev. 95, 846 (1954)

(4) INGRAM D.J.E., J.G. TAPLEY, R. JACKSON, R.L. BOND, A.R. MURNAGHAN, Nature 174, 797 (1954)

(5) UEBERSFELD J.,D.E. ETIENNE, J. COMBRISSON, Nature 174, 614 (1954)

(6) CASTLE J.G., Phys. Rev. 92, 1063 (1953)

(7) HENNING G.R,B. SMALLER, Argonne National Laboratory Progress Report ANL 5101 Août (1953)

(8) AKAMATU H., S. MROZOWSKI D. WOBSCHALL, Proc. of 3rd conf. Carbon. Buffalo, Pergamon Press (1959) p. 135

(9) SINGER L.S., W.J. SPRY, W.H. SMITH, Proc. of 3rd conf. Carbon, Buffalo Pergamon Press (1959) p. 121

(10) INGRAM D.J.E., Proc. of 3rd Carbon Buffalo, Pergamon Press (1959) p. 129

(11) DELHAES, P.,Thèse, Bordeaux (1965)

(12) PACAULT A,A.MARCHAND, P. BOTHOREL, J.V. ZANCHETTA, A. BOY, J. CHERVILLE et J. OBERLIN, J. Chem. Phys., 7, 892 (1962)

(13) CASTLE J.G., D.C. WOBSCHALL, Proc. of 3rd conf. Carbon, Buffalo, Pergamon Press (1959) p. 129

(14) MROSOWSKI S.,Carbon 6, 841 (1968)

(15) SINGER L.S., Proc. of 5th conf. Carbon, Pergamon Press (1962) vol 2 p. 25

(16) KITTEL C., Introduction to Solid state physics, ch. 15, WILLEY and Sons, 1967

(17) COLLINS R.L., Phys. Rev. 118, 646 (1960)

(18) WAGONER G.,Phys. Rev. 118, 647 (1960)

(19) WAGONER G., Proc. of 4th conf. Carbon (1960) p. 197

(20) SINGER L.S., G. WAGONER, J. Chem. Phys. 37, 182 (1962)

(21) SINGER L.S., G. WAGONER, Proc. of 5th conf. Carbon, Pergamon Press (1963) vol. 1. p. 65

(22) DELHAES P., A. MARCHAND, Carbon 6, 257 (1968)

(23) Mac CLURE J.W., Y. YAFET, Proc. 5th conf. Carbon, Pergamon Press (1962) vol 1 p. 22

(24) BOC J., Diplome d'étudessupérieures Bordeaux (1966)

(25) KMETKO E.A., Proc. of 1rst conf. Carbon, Pergamon Press (1953) p. 21

(26) COLLINS R., M. BELL, G. KRAUS, J. Appl. Phys. 30, 56 (1959)

(27) MROZOWSKI S.,Carbon 3, 305 (1965)

(28) ARNOLD G.,Carbon 5, 33 (1967)

(29) MARCHAND A., J. AMIELL, A paraître dans Carbone

(30) KESTER T., Rapport CEA R. 3183 (1967)

(31) PACAULT A., J. UEBERSFELD,J.G. THEOBALD, M. CERUTTI, C.R. Acad. Sci. Paris t 265, 3589 (1965)

(32) MARCHAND A.,Carbon 7, 329 (1969)

(33)DELHAES P.Comptes rendus Acad. Sci. Paris (1967)

(34) GASPAROUX H., J.C. ROUILLON, J. Chem. Phys. (1967)

(35) LAMBERT B.,Thèse 3ème cycle Bordeaux (1970)

(36) ZANCHETTA J.V., Thèse d'état Bordeaux (1965)

(37) GRENIE M.F.,Thèse 3ème cycle Bordeaux (1969)

- Chapitre III -

ETUDE THEORIQUE DE LA RPE D'UN ENSEMBLE DE SPINS ELECTRONIQUES DE DEUX ESPECES DIFFERENTES

Dans ce chapitre, nous allons élaborer un modèle permettant de justifier l'additivité des paramagnétismes des deux types de centres paramagnétiques existant dans des noirs de carbone et celle des facteurs g pressentie par MROZOWSKI. Nous montrerons, en outre, que dans le cadre de ce modèle, on peut déduire une formule d'additivité analogue applicable aux largeurs de raie observées.

Pour ce faire, nous examinerons les résultats concernant un problème semblable : celui de la RPE des alliages dilués, c'est-à-dire de métaux dans lesquels sont dissoutes des impuretés magnétiques. En effet, on a pu mettre en évidence dans de tels alliages l'existence de moments localisés, ces moments entrant en interaction avec les électrons de conduction du métal hôte. Plusieurs processus d'interaction sont possibles et nous montrerons que l'un de ces processus, conduisant aux relations d'additivité recherchées, est applicable à la RPE des noirs de carbone.

III.1. RECHERCHE D'UN MODELE

Une situation analogue à celle rencontrée dans l'étude des noirs de carbone P33, se présente dans l'étude des propriétés électroniques d'alliages dilués. De nombreux travaux sur ces alliages ont montré que les électrons de la couche 3d des atomes d'impuretés interagissaient fortement avec les électrons de

la couche s des atomes du métal hôte provoquant dans certains cas l'apparition de moments localisés.

Nous examinerons tout d'abord les caractéristiques générales d'une telle interaction appelée "interaction s-d", puis nous décrirons principalement trois processus possibles d'interactions entre les centres localisés, les électrons de conduction et le réseau.

III.1.1. Généralités sur l'interaction s-d

On sait qu'une substance ferromagnétique possède un moment magnétique permanent lié aux orientations des spins électroniques. Ceux-ci tendent à s'orienter les uns par rapport aux autres sous l'effet d'une interaction d'échange équivalente à un champ magnétique $\vec{H}_E$ proportionnel au moment magnétique $\vec{M}$ de la substance : $\vec{H}_E = \lambda \vec{M}$ (1). En outre, si l'on calcule l'énergie d'interaction entre un atome i et un atome j identiquesde spins S_i et S_j on peut mettre en évidence un terme de la forme :

$$U = - J \, S_i \cdot S_j$$

J étant l'intégrale d'échange de cette équation due à HEISENBERG (1).

Dans le cas du ferromagnétisme de métaux de transition, ZENER (2) suppose que les électrons d des atomes du métal sont localisés à des sites atomiques tandis que les électrons s sont délocalisés sur tout le cristal. Il considère alors une interaction d'échange entre ces deux types d'électrons que l'on peut formuler :

$$U' = - J \, S \cdot s$$

S étant l'état de spin des électrons localisés d.
s étant l'état de spin des électrons délocalisés s.
J a été calculé dans ce cas par KASUYA (10).

Ce type d'interaction dérivé du modèle d'HEISENBERG porte le nom de "modèle s-d".

Ce modèle a, par la suite, été introduit dans l'interprétation de la résistivité, la RPE et la RMN d'alliages dilués. Mais

de ces alliages pose un certain nombre de questions dont les deux plus importantes sont les suivantes :

- Quel est le mécanisme de formation desmoments magnétiques dits "localisés" à partir de la présence d'impuretés et quelle est la raison pour laquelle certaines impuretés sont magnétiques et d'autres non ?

- Dans quelle mesure a-t-on le droit de séparer le problème en deux études distinctes : celle de la formation des moments localisés et celle des interactions entre ces moments et les électrons de conduction du métal hôte ?

Tout d'abord et de manière très générale, nous considèrerons avec HEEGER (3) que le critère de présence de tels moments localisés est une forte variation de la susceptibilité paramagnétique avec la température.

FRIEDEL et ses collaborateurs (4) ont observé que la largeur de la bande de conduction du métal hôte était telle que les niveaux d'énergie de l'impureté tombaient en général dans cette bande de conduction ; il en résulte que de tels états d'impuretés ne sont pas réellement localisés. FRIEDEL introduit alors le concept"d'état virtuel": tout se passerait comme si, sous l'effet de l'interaction coulombienne électron-électron (3) entre les électrons de la couche d de l'impureté et les électrons de conduction, il se formait parmi les états quasi-continus de la bande de conduction, un état distinct, l'état virtuel possédant une certaine largeur. En outre, sous l'effet des interactions entre électrons de la couche d de l'impureté, il y aurait création d'un second état séparé du premier par une énergie dépendant de la force de ces interactions (5).

Suivant les positions relatives de ces niveaux,entre eux et par rapport au niveau de FERMI du métal, les électrons susceptibles d'occuper ces deux états virtuels sont en nombres différents ou égaux et l'impureté possède ou non un caractère magnétique (5).

En tout état de cause, en se référant aux travaux de ZENER et FRIEDEL, l'existence de moments dits localisés procède d'une double localisation : une "localisation en énergie" (niveaux discrets bien définis) et une "localisation spatiale" au voisinage du site de l'impureté (la probabilité de trouver un électron au voisinage de l'atome d'impureté devenant plus grande).

En fait, il faut introduire un concept plus général : la notion de "fluctuation" de la densité de spin (6) rendant compte, à un moment déterminé, du caractère localisé des spins, au voisinage des atomes d'impuretés, vis-à-vis des spins délocalisés sur tout le cristal. La question fondamentale est alors de déterminer si la probabilité d'occupation de l'état virtuel, est suffisamment grande devant les probabilités d'occupation de chacun des niveaux de la bande de conduction, de manière à conduire à l'apparition d'un moment localisé (3).

Il est clair dans ces conditions qu'il devient très difficile de traiter des interactions entre les "moments localisés" et les électrons de conduction indépendamment du problème de la formation de tels moments puisque les électrons passent plus ou moins rapidement d'un état à l'autre. Ainsi, si jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des interactions "électron-électron" en toute rigueur, il faut tenir compte du fait que les spins des électrons voisins de l'impureté ne peuvent être quelconques, mais dépendent du spin de l'électron situé au même instant sur l'impureté et considéré comme "localisé" : ceci exprime la notion de "corrélation spin-spin" (6). Cet effet est prépondérant à basse température et détermine ce que l'on appelle d'ores et déjà "l'effet KONDO" (divergence logarithmique dans les variations thermiques à très basses températures de certaines grandeurs physiques : résistivité, chaleur spécifique, temps de relaxation longitudinal en résonance magnétique et existence d'une magnétorésistance négative).

Cependant, on a pu montrer que, dans de nombreux cas, la probabilité d'occupation des niveaux virtuels est suffisamment grande pour qu'il apparaisse des moments magnétiques localisés. Aussi, au moins aux températures usuellement atteintes, on pourra admettre l'existence de tels moments puis étudier leurs interactions avec les électrons de conduction (3).

III.1.2. Les schémas d'interaction impuretés-électrons de conduction utilisés en RPE

Dans tous ces schémas, conformément aux considérations précédentes, on suppose que l'on peut définir un système de spins localisés et un système de spins délocalisés ; chacun de ces deux systèmes de spins relaxera avec l'autre système et le réseau : il y aura ainsi échanges d'énergie entre les systèmes de spin d'une part, et entre chaque système de spins et le réseau d'autre part. La différence entre les schémas que nous allons décrire réside alors dans les importances relatives attribuées à ces différents échanges.

D'autre part, dans le premier des modèles que nous allons décrire, on calculera directement les probabilités de transitions des spins et les champs locaux induits par l'interaction s-d. Dans les autres modèles, on utilisera un traitement macroscopique, c'est-à-dire que l'on calculera les magnétisations instantanées $\vec{M}_d(t)$ et $\vec{M}_s(t)$ respectivement attribuées au système de spins localisés et au système de spins délocalisés au cours du phénomène de résonance. On montrera que ces magnétisations peuvent être calculées à partir d'équations

analogues aux équations classiques de BLOCH et que l'on peut définir d'une manière semblable, un temps de relaxation longitudinal T_{1eff} et un temps de relaxation transversal T_{2eff} effectifs rendant compte des phénomènes de relaxation.

III.1.2.1. Le processus de KORRINGA

Un modèle simple d'interaction appliquée à la RMN de noyaux d'impuretés magnétiques dans des métaux a été proposé par KORRINGA (11). Dans ce modèle, que nous allons brièvement rappeler, les noyaux relaxent avec le réseau par l'intermédiaire des électrons de conduction du métal (fig. III.1).

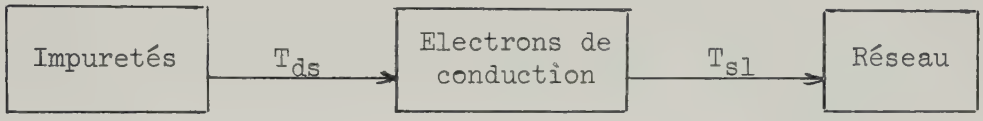


Fig. III.1

KORRINGA émet l'hypothèse que les transferts d'énergie entre les électrons et le réseau sont beaucoup plus rapides que ceux s'effectuant entre les noyaux et les électrons. Si l'on définit un temps de relaxation noyaux-électron T_{ds} et un temps de relaxation électron-réseau T_{sl}, ceci revient à écrire : $T_{ds} >> T_{sl}$.

En d'autres termes, le temps de relaxation effectif observable entre les noyaux et le réseau est égal à T_{ds}.

D'autre part, la polarisation des électrons induit un champ local se superposant au champ magnétique statique provoquant ainsi un déplacement de la résonance des noyaux : c'est le déplacement de KNIGHT qui est égal à :

$$\{III.1\} \qquad \frac{\Delta H}{H} = 4\,\frac{\pi}{3} < |u_k(0)|^2 >_{E_F} \gamma_e^{\,2}\, h^2\, N(E_F)$$

KORRINGA a calculé le temps de relaxation T_1 :

$$\{III.2\} \qquad T_{ds}^{-1} = T_1^{-1} = \frac{64}{9}\,\pi^3\, h^3\, \gamma_e^{\,2}\, \gamma_n^{\,2} < |u_k(0)|^2 >^2_{E_F} N^2(E_F) kT$$

γ_e et γ_n étant respectivement les rapports gyromagnétiques des électrons des noyaux.

$N(E_F)$ la densité de niveau au niveau de FERMI E_F.

$\langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F}$ la valeur quadratique moyenne au voisinage de l'énergie de FERMI des fonctions d'onde de l'électron au niveau des noyaux d'impuretés

En rapprochant ces deux expressions, on obtient la relation bien connue de KORRINGA (12) :

$$\{III.3\} \qquad T_1 \left(\frac{\Delta H}{H}\right)^2 = \frac{h}{4\pi kT} \frac{\gamma_e^2}{\gamma_n^2}$$

Un tel modèle a été transposé au problème de la RPE d'impuretés magnétiques dans un métal diamagnétique (7). Si g_s et g_d sont les facteurs g des spins délocalisés et des spins localisés, l'énergie de ZEEMAN peut s'écrire :

$$\{III.4\} \qquad H_z = (g_d + g_s\, N(E_F)\, J)\, \mu \sum_n S_{nz}\, H$$

S_{nz} étant l'état de spin de l'impureté n quantifié suivant l'axe z parallèle au champ magnétique appliqué $\vec{H}$.

μ est le magnéton de BOHR

$N(E_F)$ est la densité de niveau au niveau de FERMI E_F.

J est la constante d'interaction définie au paragraphe III.1.1.

Dans ces conditions, $g_s\, JN(E_F)$ représente la polarisation de spin induite par les spins localisés.

Le déplacement de la raie observée est alors :

$$\{III.5\} \qquad \frac{\Delta H}{H} = JN(E_F)\, g_s/g_d, \text{ expression analogue au déplacement de KNIGHT.}$$

Si l'on calcule la probabilité de transition d'un spin localisé, on montre qu'elle est proportionnelle à T et que les transitions sont induites par les électrons excités thermiquement ; T_1 est alors donné par :

$$\{III.6\} \qquad T_1 = (4\pi/h)\, J^2 N^2(E_F)\, kT$$

On obtient une relation identique à celle de KORRINGA pour la RMN :

$$\{III.7\} \qquad T_1 \left(\frac{\Delta H}{H}\right)^2 = \left(\frac{h}{4\pi kT}\right) \left(\frac{g_s}{g_d}\right)^2$$

L'expérience montre que les temps de relaxation ainsi calculés sont trop courts. Ceci provient du fait que l'extrapolation du processus de KORRINGA au cas de la RPE doit être effectuée avec précaution. En effet, si les noyaux sont faiblement couplés aux électrons de conduction et n'induisent de ce fait qu'une simple perturbation, nous avons vu que les moments magnétiques électroniques sont très fortement couplés aux électrons de conduction et s'insèrent de ce fait dans le système électronique. On ne peut plus admettre a priori que les échanges d'énergie entre les électrons délocalisés et le réseau sont plus rapides que les échanges entre les impuretés et les électrons de conduction. Il faut supposer un retour de l'énergie des électrons délocalisés vers les moments magnétiques localisés et l'intervention d'effets d'échanges dynamiques importants. Le modèle d'HASEGAWA que nous allons décrire à présent, tient précisément compte de ces mécanismes.

III.1.2.2. Le modèle d'HASEGAWA (8)

Ce modèle peut être schématisé comme l'indique la figure (III.2)

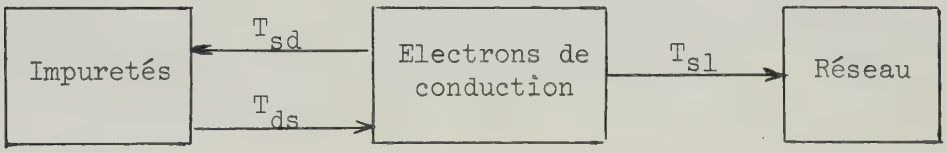


Fig. III. 2

Comme dans le schéma précédent, on suppose qu'il y a relaxation des impuretés magnétiques avec le réseau uniquement par l'intermédiaire des électrons de conduction. Autrement dit, il existe des transferts d'énergie entre les impuretés magnétiques et les électrons de conduction et entre ces derniers et le réseau. Mais, en outre, on fait intervenir un processus de transfert d'énergie des électrons de conduction vers les impuretés magnétiques ce qui revient à définir un nouveau temps de relaxation T_{sd}.

HASEGAWA note qu'un tel modèle présente deux cas limites intéressants :

- lorsque les temps de relaxation T_{ds} et T_{sd} sont très inférieurs à T_{sl}, les échanges d'énergie entre les électrons de conduction et le réseau sont beaucoup plus lents que les échanges d'énergie entre les électrons de conduction et

les impuretés magnétiques. Il apparaît un "effet d'étranglement" dans les échanges d'énergie entre les deux systèmes de spins et le réseau. Ce cas est appelé "modèle adiabatique" par HASEGAWA.

- A l'inverse, un second cas limite est obtenu lorsque $T_{sd} >> T_{ds} >> T_{sl}$, c'est-à-dire que la relaxation des électrons de conduction avec le réseau est beaucoup plus rapide que les relaxations entre électrons de conduction et impuretés magnétiques. On est ramené au modèle précédent de KORRINGA appelé par HASEGAWA " modèle isotherme " : le système des électrons de conduction étant très fortement couplé au réseau, il est possible de lui attribuer une "température" toujours égale à celle du réseau.

Pour résoudre le problème de la RPE dans le cadre d'un tel schéma, HASEGAWA fait intervenir la notion de magnétisations instantanées des deux systèmes de spins : $\vec{M}_s(t)$ pour le système des électrons de conduction et $\vec{M}_d(t)$ pour les impuretés magnétiques. A partir de résultats antérieurs de RPE dans des métaux contenant des impuretés magnétiques et d'un certain nombre de considérations phénoménologiques que nous allons reprendre, HASEGAWA est amené à poser un couple d'équations analogues aux équations de BLOCH permettant de calculer $\vec{M}_s(t)$ et $\vec{M}_d(t)$.

Dans l'interprétation de leurs résultats de RPE obtenus sur des alliages Cu-Mn, OWEN, BROWNE, FEHER et KIP (9) ont admis que la polarisation des électrons de conduction n'était pas uniforme dans toute la substance, mais qu'elle était importante au voisinage de chaque atome d'impureté. Ceci est confirmé par les travaux théoriques de KASUYA (10) et YOSIDA (11) sur l'interaction s-d. Cependant, en raison du mouvement rapide des électrons de conduction, on peut considérer que cette polarisation est moyennisée.

Si on admet que l'effet de la présence des impuretés magnétiques est l'apparition d'un champ supplémentaire au niveau de chaque électron de conduction, la conséquence de la moyennisation est que tous les électrons de conduction seront soumis à un instant t donné à un même champ supplémentaire $\vec{H}_E = \lambda \vec{M}_d(t)$, λ étant un coefficient dit "de champ moléculaire" de l'interaction s-d (8). Dans ces conditions, la magnétisation instantanée des électrons de conduction s'écrira (11) :

$$\{III.8\} \qquad \vec{M}_s(t) = \chi_s \left[\vec{H} + \lambda \vec{M}_d(t)\right]$$

$\vec{H}$ étant le champ magnétique appliqué et χ_s la susceptibilité paramagnétique des électrons de conduction. De la même manière (8), on peut écrire la magnétisation des moments localisés :

$$\{III.9\} \qquad \vec{M}_d(t) = \chi_d \left[\vec{H} + \lambda \vec{M}_s(t)\right]$$

χ_d étant la susceptibilité paramagnétique des centres localisés. Ceci revient à dire que les électrons

de conduction sont soumis à un champ magnétique $\vec{H} + \lambda \vec{M}_d(t)$ et les moments localisés à un champ magnétique $\vec{H} + \lambda \vec{M}_s(t)$.

Les équations phénoménologiques proposées par HASEGAWA sont les suivantes :

$$\{III.10\} \begin{cases} \dfrac{d\vec{M}_s}{dt} = \gamma_s \vec{M}_s \wedge \left[\vec{H} + \lambda \vec{M}_d\right] - \dfrac{1}{T_{sl}} \left[\vec{M}_s - \vec{\bar{M}}_s\right] - \dfrac{1}{T_{sd}} \vec{M}_s + \dfrac{1}{T_{ds}} \vec{M}_d \\ \dfrac{d\vec{M}_d}{dt} = \gamma_d \vec{M}_d \wedge \left[\vec{H} + \lambda \vec{M}_s\right] - \dfrac{\vec{M}_d}{T_{ds}} + \dfrac{\vec{M}_s}{T_{sd}} \end{cases}$$

γ_s et γ_d étant les rapports gyromagnétiques des électrons de conduction et des centres localisés ; HASEGAWA pose a priori $\gamma_s = \gamma_d = \gamma$

$\vec{\bar{M}}_s$ est la valeur vers laquelle tend $\vec{M}_s(t)$ au cours du phénomène de la relaxation. HASEGAWA note que deux cas théoriques peuvent être envisagés :

$$\{III.11\} \qquad \vec{\bar{M}}_s = \vec{M}_s^{\circ}$$

et

$$\{III.11'\} \qquad \vec{\bar{M}}_s = \chi_s \left(\vec{H} + \lambda \vec{M}_d^{\circ}\right)$$

HASEGAWA (8) résoud les équations dans ces deux cas montrant que les résultats sont très semblables.

En outre, l'application de "l'équilibre de détail"(19) conduit à la relation :

$$\{III.12\} \qquad \frac{M_s^{\circ}}{T_{sd}} = \frac{M_d^{\circ}}{T_{ds}}$$

M_s° et M_d° étant les valeurs des magnétisations à l'équilibre pour les deux magnétisations à l'équilibre pour les deux systèmes de spins.

HEITLER (15), TELLER et OVERHAUSER (16) ont calculé T_{sd} et T_{ds} :

$$\{III.13\} \begin{cases} T_{sd}^{-1} = \left(\dfrac{4\pi}{h}\right) N(E_F) \dfrac{J^2}{N^2} N_o \dfrac{2}{3} S(S+1) \\ T_{ds}^{-1} = \dfrac{4\pi}{h} N^2(E_F) \dfrac{J^2}{N^2} kT \end{cases}$$

J et S ont les mêmes significations que précédemment,

N_o est le nombre d'impuretés magnétiques et N le nombre d'atomes du métal hôte

par unité de volume. En rappelant que $\chi_p = 2\mu^2 N(E_F)$ est la susceptibilité paramagnétique des électrons de conduction et $\chi_d = \frac{N_o}{3} \frac{g^2 \mu^2 S(S+1)}{kT}$ la susceptibilité paramagnétique des moments localisés, on déduit la relation suivante :

$$\{III.14\} \qquad \frac{T_{ds}}{T_{sd}} = \frac{\chi_d}{\chi_p}$$

En supposant que la magnétisation des centres localisés M_d° est supérieure à celle des électrons de conduction M_s° (à forte concentration en impureté ou à basse température) et en résolvant le système d'équationspar rapport à la résonance des centres localisés, HASEGAWA montre alors qu'il y a déplacement de la raie de résonance $\Delta\omega$ et que l'on peut définir deux temps de relaxation effectifs T_{1eff} et T_{2eff} analogues aux temps longitudinal et transversal de la théorie de BLOCH. Dans le cas où $\vec{M}_s = \vec{M}_s^\circ$, les expressions générales de ces grandeurs sont les suivantes :

$$\{III.15\} \qquad \Delta\omega = \frac{(T_{sd}/T_{sl})^2}{(1 + T_{sd}/T_{sl})^2 + (\gamma \lambda M_d^\circ T_{sd})^2} \cdot \gamma \lambda M_s^\circ$$

$$\{III.16\} \qquad T_2^{-1}\,\text{eff} = \frac{(1 + \gamma \lambda M_d^\circ T_{sd})^2 T_{sd}/T_{sl} + (T_{sd}/T_{sl})^2}{(1 + T_{sd}/T_{sl})^2 + (\gamma \lambda M_d^\circ T_{sd})^2} \cdot \frac{1}{T_{ds}}$$

$$\{III.17\} \qquad T_1^{-1}\,\text{eff} = \frac{T_{sd}}{T_{sd} + T_{sl}} \cdot \frac{1}{T_{sd}} = T_{ds}^{-1}\,B$$

Dans le second cas où l'on suppose $\vec{M}_s = \chi_s(\vec{H}_o + \lambda \vec{M}_d^\circ)$, les expressions de T_{2eff} et T_{1eff} sont identiques aux précédentes ; $\Delta\omega$ devient :

$$\{III.15'\} \qquad \Delta\omega = - \frac{(T_{sd}/T_{sl})^2}{(1 + T_{sd}/T_{sl})^2 + (\gamma \lambda M_d^\circ T_{sd})^2} \cdot \gamma \lambda \chi_p H_o$$

Notons que, dans le cas d'un modèle adiabatique $T_{sl} >> (T_{ds}, T_{sd})$, $\Delta\omega$, T_{2eff}, T_{1eff} tendent simultanément vers zéro.

Dans le cas d'un modèle isotherme ($T_{sl} << T_{ds} << T_{sd}$) $\Delta\omega$ tend vers $\gamma \lambda \chi_p H_o$: c'est le déplacement de KNIGHT prévu par KORRINGA. D'autre part, T_{1eff}^{-1} et T_{2eff}^{-1} tendent tous deux vers T_{ds}^{-1} qui est également le temps de relaxation prévu dans le processus de KORRINGA. En outre, on trouve l'égalité

entre T_1 et T_2 prévue par YAFET dans le cas d'un système se comportant d'une manière isotrope (17) lorsque l'interaction spin-réseau, comme c'est le cas ici, est forte.

Ce modèle n'est cependant pas complet ni applicable à notre problème actuel. En effet, il suppose, a priori, que les facteurs g des deux systèmes de spins en interaction sont égaux, que la magnétisation des centres localisés est prépondérante, enfin que la relaxation directe impureté-réseau n'intervient pas.

Le modèle suivant tient compte de ces remarques dans un cas un peu particulier qui est celui de la résonance étudiée en transmission (TESR)[(a)].

III.1.2.3. Le modèle de SCHULTZ-SHANABARGER-PLATZMAN

Ces auteurs (13) ont interprété leurs résultats de TESR d'alliages dilués Cu-Mn et Ag-Mn grâce à un modèle directement dérivé du précédent (fig. III.3).

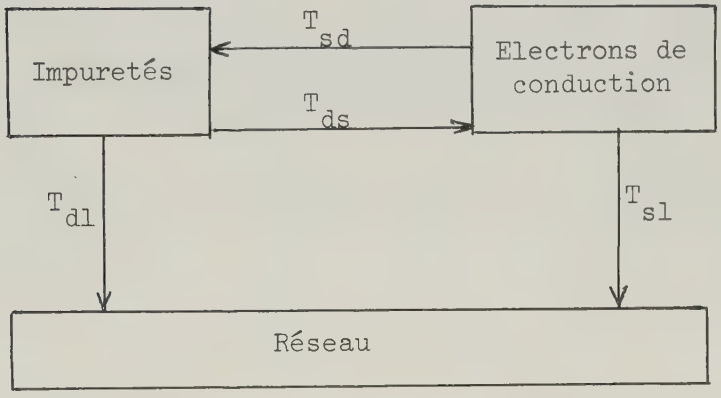


Fig. III. 3

(a) La "T.E.S.R." est une technique RPE spéciale faisant appel à deux cavités de résonance communiquant par un trou de couplage sur lequel est placé l'échantillon à étudier sous forme d'un film ; seule la magnétisation provoquée par la première cavité et transportée par les porteurs de charges libres à travers l'épaisseur de l'échantillon est détectée dans la seconde cavité. C'est donc une technique très sélective car le phénomène de résonance n'est détecté que lorsqu'il est dû à des électrons de conduction (14).

En effet, ils introduisent dans les équations (III.11) proposées précédemment les modifications suivantes :

- additions d'un terme tenant compte de la relaxation directe des impuretés avec le réseau (temps de relaxation T_{dl})
- facteurs g supposés très voisins mais différents.

En outre, pour adapter ce modèle au cas particulier de la TESR, les auteurs introduisent un terme rendant compte de la diffusion des porteurs de charges libres $D \nabla^2 M_s$.

Les équations sont les suivantes, tous les paramètres possédant la même signification physique que précédemment :

$$\{III.18\} \quad \begin{cases} \dfrac{d\vec{M}_s}{dt} = \gamma_s \vec{M}_s \wedge \left[\vec{H} + \lambda \vec{M}_d\right] - \dfrac{1}{T_{sd}} \left[\vec{M}_s - \bar{\vec{M}}_s\right] - \dfrac{\chi_r \vec{M}_s - \vec{M}_d}{T_{ds}} + \Delta \nabla^2 \vec{M}_s \\ \dfrac{d\vec{M}_d}{dt} = \gamma_d \vec{M}_d \wedge \left[\vec{H} + \lambda \vec{M}_s\right] - \dfrac{1}{T_{dl}} \left(\vec{M}_d - \bar{\vec{M}}_d\right) + \dfrac{\chi_r \vec{M}_s - \vec{M}_d}{T_{ds}} \end{cases}$$

Avec :

$$\{III.19\} \quad \chi_r = \frac{\chi_d}{\chi_p} = \frac{T_{ds}}{T_{sd}} = \frac{M_d^\circ}{M_s^\circ}$$

Les auteurs supposent que $\bar{\vec{M}}_s = \vec{M}_s^\circ$ et $\bar{\vec{M}}_d = \vec{M}_d^\circ$, et que l'interaction s-d est forte, donc les équations seront résolues dans l'approximation d'un modèle "adiabatique". En raison de cette forte interaction, d'une part la résonance des deux types de centres se réduit à une seule raie dont la position est g_m et d'autre part, les magnétisations instantanées sont parallèles ; ce dernier point n'est qu'une approximation puisque g_s et g_d sont légèrement différents (23).

Le calcul de la magnétisation détectée par TESR conduit à :

$$\{III.20\} \quad \begin{cases} g_s - g_m = (g_s - g_d)\, \chi_r/(1 + \chi_r) \\ T_{1eff}^{-1} = (T_{sl}^{-1} + \chi_r\, T_{dl}^{-1})/(1 + \chi_r) \end{cases}$$

Ainsi, à basse température ou forte concentration en impuretés, l'effet de centres localisés est prépondérant et $T_{1eff}^{-1} \simeq T_{dl}^{-1}$.

$$g_m \simeq g_d$$

tandis qu'à haute température ou faible concentration en impuretés :

$$T_{1eff}^{-1} \simeq T_{sl}^{-1}$$

$$g_m \simeq g_s$$

Les auteurs ont ainsi mis en évidence des relations d'additivité sur le facteur g et la largeur de raie qui sont bien confirmés par l'expérience (13)(18).

Ce modèle semble donc bien convenir au cas des noirs de carbones : nous allons à présent le reprendre dans le cadre de la RPE classique.

III.2. DEVELOPPEMENT DU MODELE DANS LE CADRE DE L'ETUDE DES CARBONES

Nous avons montré expérimentalement que la susceptibilité paramagnétique observée dans les P33 pouvait être interprétée comme résultant de l'existence simultanée de centres localisés et de centres délocalisés. Nous admettrons dès lors que l'on peut définir dans le cas de ces noirs de carbone un système de spins localisés et un système de spins délocalisés et que l'on pourra décrire leurs interactions de la même manière que dans le cas des impuretés magnétiques.

Par analogie, nous conserverons toutes les notations précédentes, l'indice s se rapportant toujours aux électrons de conduction et l'indice d se rapportant à présent aux spins localisés.

Notons, dès à présent, que notre étude se fera dans une optique totalement différente des précédentes. En effet, le modèle de KORRINGA transposé au cas de la RPE et le modèle d'HASEGAWA, dont les calculs portent sur les magnétisations, conduisent tous deux à l'interprétation de la résonance des moments localisés perturbée par la présence des électrons de conduction.

En revanche, dans le cas de la TESR, c'est la magnétisation transmise d'une face à l'autre de l'échantillon qui fournit l'information. C'est donc un phénomène lié à l'existence de porteurs de charges libres. On détecte alors la résonance des électrons de conduction ; il ne serait pas possible de détecter la résonance de centres localisés dans un isolant. Le modèle de SCHULTZ permet d'interpréter la résonance des électrons de conduction modifiée par la présence d'impuretés magnétiques.

Dans le cadre de la RPE, nous allons considérer les résonances des centres localisés et des centres délocalisés toutes deux observables isolément (mais en général superposées). Il se trouve que l'on observe toujours une raie unique. Nous montrerons que notre modèle permet d'en prévoir la position et la largeur, si l'on connait les positions et largeur de raies que l'on obtiendrait si chacun des systèmes de spins était seul.

Nous conservons le schéma décrivant les interactions spin-réseau précédent (fig. III.3) et nous supposons que les résonances des deux systèmes de spins se produisent à des fréquences proches mais non égales. En outre, nous supprimons le terme rendant compte de la diffusion des porteurs dans le solide ; notre calcul ne sera valable qu'en l'absence d'effet de peau, c'est-à-dire tant que les raies de résonance seront des courbes d'absorption pures. Enfin, nous supposons toujours que $\vec{M}_s = \vec{M}_s^{\circ}$ et $\vec{M}_d = \vec{M}_d^{\circ}$.

Les équations décrivant l'évolution des magnétisations instantanées $\vec{M}_s$ et $\vec{M}_d$ sont alors les suivantes :

$$\{III.21\} \quad \begin{cases} \dfrac{d\vec{M}_s}{dt} = \gamma_s \vec{M}_s \wedge \left[\vec{H} + \lambda \vec{M}_d\right] - \dfrac{1}{T_{sl}} \left[\vec{M}_s - \vec{M}_s^{\circ}\right] - \dfrac{\vec{M}_s}{T_{sd}} + \dfrac{\vec{M}_d}{T_{ds}} \\ \dfrac{d\vec{M}_d}{dt} = \gamma_d \vec{M}_d \wedge \left[\vec{H} + \lambda \vec{M}_s\right] - \dfrac{1}{T_{dl}} \left[\vec{M}_d - \vec{M}_d^{\circ}\right] - \dfrac{\vec{M}_d}{T_{ds}} + \dfrac{\vec{M}_s}{T_{sd}} \end{cases}$$

III.2.1. Résolution des équations

Expérimentalement, nous avons toujours observé une seule raie de résonance. Ceci conduit à supposer que l'interaction entre les centre localisés et les centres délocalisés est forte. En effet, si l'on se place dans l'hypothèse d'un "modèle adiabatique", T_{sl} et T_{dl} tendent vers l'infini et les équations {III.21} deviennent :

$$\{III.22\} \quad \begin{cases} \dfrac{d\vec{M}_s}{dt} = \gamma_s \vec{M}_s \wedge \left(\vec{H} + \lambda \vec{M}_d\right) - \dfrac{\vec{M}_s}{T_{sd}} + \dfrac{\vec{M}_d}{T_{ds}} \\ \dfrac{d\vec{M}_d}{dt} = \gamma_d \vec{M}_d \wedge \left(\vec{H} + \lambda \vec{M}_s\right) - \dfrac{\vec{M}_d}{T_{ds}} + \dfrac{\vec{M}_s}{T_{sd}} \end{cases}$$

On en déduit :

$$\{III.23\} \quad \frac{d\vec{M}_s}{dt} + \frac{d\vec{M}_d}{dt} = (\gamma_s \vec{M}_s + \gamma_d \vec{M}_d) \wedge \vec{H} + (\gamma_s - \gamma_d)(\vec{M}_s \wedge \vec{M}_d)$$

Si l'on suppose, en outre, que les deux systèmes de spins résonnent isolément à des fréquences voisines, c'est-à-dire que $\gamma_s \simeq \gamma_d \simeq \gamma$, il vient :

$$\{III.24\} \quad \frac{d\vec{M}_s}{dt} + \frac{d\vec{M}_d}{dt} \simeq \gamma(\vec{M}_s + \vec{M}_d) \wedge \vec{H}$$

ou encore

$$\{III.25\} \quad \frac{d(\vec{M}_s + \vec{M}_d)}{dt} = \gamma(\vec{M}_s + \vec{M}_d) \wedge \vec{H}$$

Ainsi le vecteur magnétisation totale

$\{III.26\}$ $\vec{M} = \vec{M}_s + \vec{M}_d$ obéit en première approximation à une équation du type de l'équation de précession de LARMOR (cf. chapitre I) :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H}$$

Ceci doit conduire expérimentalement à l'observation d'une raie unique. Effectivement, le calcul détaillé des composantes de la magnétisation totale $\vec{M}(t)$ par une méthode analogue à celle développée dans le chapitre I, montre que l'on obtient une raie unique de forme lorentzienne (cf. Annexe). On déduit des expressions obtenues la position g_m de cette raie :

$$\{III.27\} \quad g_m = \frac{g_s + \chi_r g_d}{1 + \chi_r}$$

g_s et g_d sont les facteurs g que l'on observerait respectivement si chacun des systèmes de spins était seul.

χ_r a la même signification que précédemment. On définit également deux temps de relaxation longitudinal et transversal effectifs T_{1eff} et T_{2eff} analogues aux temps de relaxation de la théorie de BLOCH (cf. Chapitre I). On obtient les relations suivantes :

$$\{III.28\} \quad T_{1eff}^{-1} = \frac{1}{(1 + \chi_r) T_{sl}} + \frac{\chi_r}{(1 + \chi_r) T_{dl}}$$

$$\{III.29\} \qquad T_{2eff}^{-1} = \frac{1}{T_{ds}} + \frac{1}{T_{sd}}$$

Enfin, la relation {III.26} permet d'écrire à l'équilibre thermique

$$\{III.30\} \qquad M^{\circ} = M_s^{\circ} + M_d^{\circ}$$

Si χ_s et χ_d sont les susceptibilités paramagnétiques respectives des deux systèmes de spins en interaction :

$$\vec{M}_s^{\circ} = \chi_s \vec{H}_o$$

$$\vec{M}_d^{\circ} = \chi_d \vec{H}_o$$

et {III.30} devient :

$$\{III.31\} \qquad \vec{M}^{\circ} = (\chi_s + \chi_d) \vec{H}_o$$

Ainsi, ce modèle prévoit l'observation expérimentale d'une courbe d'absorption unique, l'aire sous cette sourbe étant proportionnelle à la somme des susceptibilités χ_s et χ_d de chacun des systèmes de spins.

Nous avons mis en évidence des relations d'additivité sur le paramagnétisme, le facteur g et les temps de relaxation. Il s'agit à présent, pour les rendre utilisables, de les relier aux grandeurs effectivement observables expérimentalement.

III.2.2. Signification physique des grandeurs observables

g_s et g_d sont, par définition, les facteurs g de chacun des systèmes de spins pris isolément. Donc :

$$g_s = g_{déloc}$$

$$g_d = g_{loc}$$

d'où :

$$\{III.32\} \qquad g_m = \frac{\chi_r\, g_{loc}}{1 + \chi_r} + \frac{g_{déloc}}{1 + \chi_r}$$

D'autre part, on supposera que l'interaction ne modifie pas les temps de relaxation spin-réseau de chacun des systèmes de spins, c'est-à-dire que T_{sl} et T_{dl} sont simplement les temps de relaxation que l'on observerait si chacun des systèmes de spins était seul. Si l'on suppose, en outre, comme KESTER (20), que la largeur de la raie de résonance dans les P33 est proportionnelle à l'inverse du temps de relaxation spin-réseau, on déduit de la relation {III.28} une formule d'additivité sur les largeurs de raie :

$$\{III.33\} \qquad S = \frac{\chi_r}{1 + \chi_r} S_{loc} + \frac{1}{1 + \chi_r} S_{déloc}$$

S_{loc} et $S_{déloc}$ sont les largeurs de raie que l'on observerait si chacun des systèmes de spins était seul.

Le problème du paramagnétisme est un peu plus délicat. En effet, si l'on se réfère au cas analogue des alliages dilués, d'après KONDO (6), la susceptibilité paramagnétique totale est généralement différente de la somme des susceptibilités des systèmes de spins pris isolément. KONDO montre ainsi que le principal effet de l'interaction est une déviation à la loi de CURIE de la susceptibilité paramagnétique des centres localisés ; cette déviation est d'autant plus importante que la température de mesure est plus basse.

Or, dans le cas des noirs de carbone, nous avons constaté (cf. Chapitre II) que, dans toute gamme de température considérée, la susceptibilité paramagnétique était proportionnelle à l'inverse de la température. C'est-à-dire que, si l'on suppose que la susceptibilité paramagnétique des électrons de conduction est indépendante de la température, ce qui est d'autant plus vraisemblable que la température est plus basse (cf. Chapitre II), et compte tenu de la précision des mesures, la susceptibilité paramagnétique des centres localisés en interaction est encore une loi de CURIE idéale dans le domaine de température considéré. On est ainsi amené à admettre que l'interaction ne modifie pas les susceptibilités des systèmes de spins : la susceptibilité paramagnétique totale observée dans les P33 sera alors la somme des susceptibilités paramagnétiques que l'on observerait respectivement si chacun des systèmes de spins était seul.

CONCLUSION

Nous avons repris dans ce chapitre un certain nombre d'études réalisées sur les alliages dilués où se présente une situation analogue à celle rencontrée dans les noirs de carbone : existence de deux espèces de centres paramagnétiques en interaction. Nous avons alors appliqué le modèle le plus complet au cas des noirs de carbone et nous avons mis en évidence des relations d'additivité sur le paramagnétisme, la position et la largeur de la raie de résonance.

Nous allons à présent utiliser ces relations pour interpréter quantitativement les résultats expérimentaux exposés au chapitre II.

- Bibliographie -

(1) KITTEL C., Introduction to solid state Physics, Ch 15 WILLEY and Sons - 1967

(2) ZENER C., Phys. Rev. 81, 440 (1951)

(3) HEEGER A . J . Solid state Physics, T 23, Academic Press (1969)

(4) FRIEDEL J., Can J. Phys. 34 (1956) ; Nuevo cimento (suppl.) 7, 287 (1958) ; in "metallic solid solution"(J. FRIEDEL et A. GUINIER eds.) Benjamin New-York 1963.

(5) ANDERSON P.W., Phys. Rev. 124, 41 (1961)

(6) KONDO J., Solid State Physics T 23, Academic Press (1969)

(7) SLICHTER C.P., Principles of magnetic resonance, Harper, New-York, 1963

(8) HASEGAWA H., Prop. Theoret. Phys. 21, 483 (1959)

(9) OWEN J., M. BROWNE, V. FEHER, A. KIP, J. Phys. Chem. Solid 2 (1957) 86 ; OWEN J., BROWNE M., KNIGH W.A., KITTEL C., Phys. Rev. 102, 1101 (1966)

(10) KASUYA T., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) 16, 45 (1956)

(11) YOSIDA K., Phys. Rev. 100, 891 (1957)

(12) KORRINGA T., Physica 16, 601 (1950)

(13) SCHULTZ S., M.R. SHANABARGER et P.M. PLATZMAN, Phys. Rev. Letters 19, 749 (1967)

(14) SCHULTZ S., Proceedings of the XVth Colloque AMPERE p. 102 (Grenoble 1968)

(15) HEITLER W. et E. TELLER, Proc. Roy. Soc. (Londres) A. 115 (1936), 637

(16) OVERHAUSER A., Phys. Rev. 89, 349 (1953)

(17) YAFET Y., Solid State Physics T. 14, Academic Press, 1963

(18) MONOD P., S. SCHULTZ, Phys. Rev. 173, 645 (1968)

(19) BERTEIN F., Bases de l'électronique quantique, t. 2, Eyrolles ed., 1969

(20) KESTER T., Rapport CEA R 3183 (1967)

- Chapitre IV -

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons montré dans le chapitre III que la position et la largeur de la raie de résonance dans les noirs de carbone étaient reliées respectivement aux positions g_{loc} et $g_{déloc}$ et aux largeurs S_{loc} et $S_{déloc}$ des raies de résonance des centres localisés et des centres délocalisés responsables du paramagnétisme observé. Nous nous proposons, dans ce chapitre IV, de montrer que les relations calculées précédemment, permettent effectivement d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus sur P33, bien que les évolutions exactes de g_{loc}, $g_{déloc}$, S_{loc}, $S_{déloc}$ en fonction de la température de mesure soient inconnues. Il n'existe pas, en effet, de théories complètes concernant les valeurs et les variations thermiques du magnétisme, du facteur g et de la largeur de raie dans le graphite et les carbones. Ceci est dû principalement d'une part, au caractère anisotrope de ces grandeurs dans les systèmes graphitiques et, d'autre part, à la structure non cristalline des carbones en cours de graphitisation. Néanmoins, nous verrons qu'il est possible de mettre en évidence quelques corrélations qualitatives qui nous permettront de justifier des relations empiriques proposées. Nous introduisons ensuite celles-ci dans les formules d'additivité mises en évidence précédemment afin de paramétrer et d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus.

IV.1 RECHERCHE DE RELATIONS PHENOMENOLOGIQUES

IV.1.1. Propriétés magnétiques des porteurs de charges libres

Nous avons rappelé au chapitre II que l'on avait pu mettre en évidence expérimentalement un parallélisme d'évolution entre le facteur g et la susceptibilité diamagnétique dans certains carbones. Cependant, nous avons noté qu'aucune étude théorique n'avait pu montrer de relation univoque entre ces deux grandeurs et que, de plus, il semblait bien qu'il n'en n'existe pas dans le cas des noirs de carbone.

En présence de ces difficultés, nous allons reprendre la théorie du diamagnétisme et celles existant pour le facteur g et les temps de relaxation et en dégager les caractéristiques essentielles.

IV.1.1.1. Diamagnétisme

Le diamagnétisme observé dans le graphite est principalement celui des électrons π délocalisés dans les plans graphitiques. Cette délocalisation conduit à un moment magnétique orbital important en raison de l'aire décrite par la particule en mouvement. Ceci explique le diamagnétisme élevé et anisotrope observé dans le graphite et les carbones prégraphitiques (1). D'un point de vue théorique, pour traiter le problème des électrons libres dans un solide cristallin, il faut introduire la notion de fonction d'onde électronique délocalisée (fonction de BLOCH) et de bandes d'énergie. Dans ce cas là, il existe simultanément un diamagnétisme de "LANDAU" (2) et un paramagnétisme de "PAULI" dont nous allons rappeler les expressions théoriques essentielles.

On montre qu'en première approximation, dans le cas de champs faibles (3), on peut calculer séparément les susceptibilités paramagnétique et diamagnétique. Pour le paramagnétisme, comme nous l'avons déjà vu au chapitre II, on montre que la susceptibilité paramagnétique par unité de volume s'écrit :

$$\{IV.1\} \qquad K_p = -\mu_B^2 \int_{-\infty}^{+\infty} N(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE$$

μ_B est le magnéton de BOHR, N(E) la densité de niveau au niveau d'énergie E et f(E) la fonction de FERMI.

En outre, LANDAU (2) a montré que, pour un gaz d'électrons libres (4), la susceptibilité diamagnétique par unité de volume pouvait s'écrire :

$$\{IV.2\} \qquad K_D = - \frac{N \mu_B F'(\eta)}{3 kT F(\eta)} = - 3 K_p$$

$$\text{avec } \eta = \frac{\xi}{kT}$$

N est le nombre d'électrons par unité de volume
ξ est l'énergie du niveau de FERMI à la température T.

$$F(\eta) = \int_0^\infty x^{1/2} \frac{1}{1 + \exp(x - \eta)} dx$$

$$F'(\eta) = \frac{\partial F(\eta)}{\partial \eta}$$

Les deux cas limites sont intéressants à considérer :

- $T >> T_o$ où T_o est la température dégénérescence du gaz d'électrons reliée à la position du niveau de FERMI à 0° K : $\xi_o = kT_o$. A haute température, le gaz est dit "non dégénéré" ; en appliquant la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN, on obtient alors :

$$\{IV.3\} \qquad K_D = - \frac{N \mu_B^2}{3kT}$$

- $T << T_o$ à basse température le gaz est dit "dégénéré" ; le principe d'exclusion de PAULI s'applique et il vient :

$$\{IV.4\} \qquad K_D = - \frac{N \mu_B^2}{2 kT_o}$$

Par conséquent, la susceptibilité diamagnétique d'un gaz d'électrons libres est une constante à basse température et inversement proportionnelle à la température lorsque le gaz est "non dégénéré". Entre ces deux cas limites, il n'y a pas de théorie générale prévoyant la loi de variation thermique lorsque T et T_o sont du même ordre de grandeur. On peut s'attendre cependant à une variation monotone de cette propriété dans les cas simples d'un type unique de porteurs de charge.

Dans un solide réel, les électrons de conduction sont soumis à l'influence du potentiel périodique du réseau. Pour tenir compte de cette interaction, on introduit le concept de "masse effective", grandeur tensorielle attribuée aux porteurs de charge et définie par la relation :

$$\{IV.5\} \qquad (m^*_{ij})^{-1} = \frac{1}{h^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j}$$

$E(\vec{k})$ est la fonction définissant l'énergie E en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$.

Dans le cas d'un gaz d'électrons libres, si l'on admet que la masse effective ne dépend pas de la température, on montre alors que :

$$\{IV.6\} \qquad K_D = \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*}\right)^2 K_p = \frac{-\mu_B^2}{3} \left(\frac{m}{m^*}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} N(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE$$

Dans le cas particulier d'un gaz bidimensionnel d'électrons, on obtient les relations simples suivantes (4) :

$$\{IV.7\} \qquad \begin{aligned} K_p &= K_{p_o} \left(1 - \exp - \frac{T_o}{T}\right) \\ K_D &= \frac{K_{p_o}}{3} \left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \left(1 - \exp - \frac{T_o}{T}\right) \end{aligned}$$

Nous avons noté au chapitre II que la susceptibilité diamagnétique du monocristal de graphite est une grandeur anisotrope. Si χ_3 et χ_1 sont les susceptibilités par unité de masse mesurées respectivement dans les directions perpendiculaire et parallèle aux plans graphitiques, on définit l'anisotropie diamagnétique :

$$\Delta\chi = \chi_3 - \chi_1$$

MARCHAND (5) a proposé d'écrire $\Delta\chi$ sous la forme de la somme d'un terme indépendant de la température $\Delta\chi_1$ et d'un terme dépendant de la température $\Delta\chi_2$:

$$\{IV.8\} \qquad \Delta\chi = \Delta\chi_1 + \Delta\chi_2$$

Dans le cadre de la théorie du gaz bidimensionnel d'électrons libres $\Delta\chi_1$ est l'anisotropie de LONDON indépendante de la température et

$$\{IV\ 9\} \qquad \Delta\chi_2 = K_o \left(1 - \exp - \frac{T_o}{T}\right)$$

est l'anisotropie de LANDAU dépendant de la température où K_o est la valeur de l'anisotropie à 0° K et T_o la température de FERMI du gaz d'électrons.

On peut alors écrire :

$$\{IV.10\} \qquad \chi_3 - \chi_1 = \Delta\chi_1 + K_o \left(1 - \exp - \frac{T_o}{T}\right)$$

Cette relation a été vérifiée expérimentalement avec une bonne précision dans le cas du monocristal de graphite (1).

Dans le cas des carbones prégraphitiques à l'état pulvérulent, on mesure expérimentalement une valeur moyenne de la susceptibilité diamagnétique :

$$\bar{\chi} = \frac{2\chi_1 + \chi_3}{3}$$

χ_1 et χ_3 étant à présent les valeurs des susceptibilités, parallèle et perpendiculaire aux plans graphitiques relatives à un cristallite.

Si l'on admet que la théorie précédente s'applique encore dans le cas des carbones en cours de graphitisation, c'est-à-dire de solides non cristallins et notamment que l'on peut définir l'existence de bandes d'énergie, on peut encore écrire :

$$\chi_3 - \chi_1 = \Delta\chi_1 + K_o \left(1 - \exp - \frac{T_o}{T}\right) \text{ pour un cristallite.}$$

Dans ces conditions, $\bar{\chi}$ est donné par (1) :

{IV.11}
$$\bar{\chi} = \left(\chi_1 + \frac{\Delta\chi_1}{3}\right) + \frac{K_o}{3}\left(1 - \exp - \frac{T_o}{T}\right)$$

{IV.12}
$$\bar{\chi} = \bar{\chi}_o + \frac{K_o}{3}\left(1 - \exp - \frac{T_o}{T}\right)$$

en posant $\bar{\chi}_o = \chi_1 + \frac{\Delta\chi_1}{3} \equiv - 0{,}85.10^{-6}$ uem CGS par g (4), cette valeur représentant la susceptibilité des électrons σ et l'anisotropie de LONDON indépendante de la température.

Cependant, il n'est pas toujours possible de paramétrer les résultats expérimentaux obtenus en fixant la valeur de $\bar{\chi}_o$. On peut alors poser que $\bar{\chi}_o$ est un paramètre supplémentaire qui permet de mieux rendre compte de l'expérience, mais qui ne possède pas de signification précise (1).

IV.1.1.2. Facteur g

En ce qui concerne le facteur g, on montre en toute généralité que son écart δg à la valeur obtenue dans le cas de l'électron libre ($g = 2{,}0023$) est dû au couplage dit de RUSSEL-SAUNDERS entre le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin. On pose :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Lorsque les électrons sont fortement délocalisés, le couplage précédent est beaucoup moins fort, seule une interaction résiduelle appelée "interaction spin-orbite" subsiste :

On pose alors (7) :

$$E_{S-O} = \lambda \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{h}$$

où λ, coefficient de couplage spin-orbite, est un paramètre ayant la dimension d'une énergie.

Dans les solides conducteurs, tels que les graphites et les carbones prégraphitiques où le paramagnétisme existant est celui des porteurs de charges libres, pour tenir compte des interactions entre ces électrons délocalisés soumis au phénomène de la résonance et leur environnement, on conserve la notion d'interaction spin-orbite.

ELLIOTT (8) a traité théoriquement l'effet du couplage spin-orbite dans un cas se rapprochant du cas réel existant dans le graphite, ainsi que l'a souligné WAGONER (9) : c'est le cas des électrons de conduction possédant une énergie cinétique grande, comparée à l'énergie E_{S-O} du couplage spin-orbite et occupant des états d'énergie proches d'un point de dégénérescence d'une bande d'énergie. En première approximation ELLIOTT montre que :

$$\{IV.13\} \qquad \partial g_o = g - 2{,}0023 \sim \frac{\lambda}{\xi_o}$$

λ est toujours la constante de couplage spin-orbite
ξ_o est l'énergie au niveau de FERMI à 0° K

A haute température, les électrons obéissent à la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN et le gaz d'électrons est non dégénéré ($T >> T_o$) ; on obtient la relation suivante :

$$\{IV.14\} \qquad \partial g \sim \frac{\lambda}{kT}$$

WAGONER (9) a déjà mis en évidence le bon accord qualitatif entre ces théories et la variation thermique de l'anisotropie du facteur g mesurée sur un monocristal de graphite, en considérant que la valeur de g dans les plans graphitiques est pratiquement celle d'un électron libre (g = 2,0023) et que l'anisotropie $\Delta g = (g_3 - g_1)$ mesurée est liée au déplacement du facteur g calculé par ELLIOTT.

Cette théorie a été reprise par Mac CLURE et YAFET (10) d'une manière plus élaborée, mais les résultats obtenus ne sont pas en accord parfait avec les données expérimentales. En outre, aucune tentative ne semble avoir été menée à bien dans le cas des carbones en cours de graphitisation.

D'après les résultats d'ELLIOTT (8), δg est donc constant à basse température et proportionnel à l'inverse de la température à haute température ; c'est-à-dire que l'on retrouve un comportement similaire à celui de la susceptibilité diamagnétique. Dans le chapitre II, nous avons déjà souligné que l'on devait s'attendre à cette similitude puisque le diamagnétisme et le facteur g, par l'intermédiaire du couplage spin-orbite, étaient tous deux liés au mouvement orbital des électrons. Si l'on admet que le coefficient de couplage λ, pour un échantillon donné, ne dépend pas de la température, comme le font PACAULT, UEBERSFELD et coll (11) dans le cas des pyrocarbones, les variations thermiques des anisotropies du facteur g et du diamagnétisme du monocristal graphite seront très semblables ; on peut poser la relation (11) :

$$\{IV.15\} \qquad g_3 - g_1 = \Delta g = \Delta g_1 + \Delta g_o \left(1 - \exp - \frac{T'_o}{T}\right)$$

g_3 et g_1 sont les facteurs g mesurés dans des directions respectivement perpendiculaire et parallèle aux plans graphitiques.

Δg_1 est une valeur indépendante de la température

T'_o est une pseudo-température de FERMI sans signification physique précise.

Dans le cas des carbones en cours de graphitisation, nous admettrons, comme pour le diamagnétisme que l'anisotropie d'un cristallite est encore donnée par la relation précédente.

Le facteur g mesuré sur une poudre isotrope (cf. chapitre II) est alors une valeur moyenne :

$$\{IV.16\} \qquad \bar{g} = \frac{2\,g_1 + g_3}{3} = \left(g_1 + \frac{\Delta g_1}{3}\right) + \frac{\Delta g_o}{3}\left(1 - \exp - \frac{T'_o}{T}\right)$$

On a pu montrer dans le cas du graphite que g_1 était voisin de la valeur de l'électron libre et indépendant de la température.

$g_1 + \frac{\Delta g_1}{3} = g_{cst}$ est donc également indépendant de la température. Le terme dû aux électrons de conduction entrant dans la formule d'additivité {III.32} s'écrira donc :

$$\{IV.17\} \qquad g_{déloc} = g_{cst} + \frac{\Delta g_o}{3}\left(1 - \exp - \frac{T'_o}{T}\right)$$

IV.1.1.3. Largeur de la raie de résonance

La largeur de la raie de résonance est liée aux mécanismes de relaxation pendant le phénomène de la résonance (cf. paragraphe I.1.4.). Il faut donc examiner les différentes interactions possibles entre le système de spins et son environnement qui permettent aux spins de rétrocéder une partie de l'énergie reçue au cours de la résonance. Ce problème complexe a été abordé essentiellement par OVERHAUSER (12), ELLIOTT (8), PINES et SLICHTER (13).

Avec YAFET (7), on peut séparer ces interactions en deux groupes :

- interaction indépendante de la température : ce sont principalement des interactions avec des impuretés. Il peut y avoir diffusion de l'électron et retour de son spin à l'état fondamental par choc élastique avec une impureté, un défaut de réseau ou le bord d'un cristallite.
- interaction dépendant de la température : c'est principalement l'interaction spin-orbite s'effectuant par l'intermédiaire du couplage spin-orbite. Cette interaction permet en général d'expliquer les courts temps de relaxation observés dans les solides car elle rend compte de transferts d'énergie rapides entre les spins électroniques et les vibrations du réseau. On peut donc s'attendre à une variation thermique de la largeur de raie semblable à celle du facteur g. Effectivement, ELLIOTT (8) a montré qualitativement qu'en tenant compte de l'effet de moyennisation et de rétrécissement par mouvement, on doit obtenir une relation de la forme :

$$\{IV.18\} \qquad \frac{1}{T_1} \sim \frac{(\delta g)^2}{\tau_R}$$

τ_R étant un temps de relaxation intervenant dans le phénomène de conductivité électrique. A haute température, lorsque T est supérieur à la température de DEBYE θ_D, caractéristique du solide étudié, on sait que :

$$\tau_R \sim \frac{1}{T}$$

Comme à haute température, nous avons vu que l'on pouvait admettre :

$$\delta g \sim \frac{1}{T}$$

On voit que $\frac{1}{T_1} \sim \frac{1}{T}$

C'est ce qui a été vérifié expérimentalement dans le cas du graphite pour les largeurs de raie S_3 et S_1 mesurées dans des directions perpendiculaire et parallèle aux plans graphitiques (9).

DELHAES (14) a montré que l'on pouvait paramétrer les largeurs de raie du graphite en posant une relation analogue à celles concernant les anisotropies de diamagnétisme et de facteur g :

$$\{IV.19\} \qquad S_i = S_{cst} + S_{oi}\left(1 - \exp - \frac{T''_o}{T}\right) \quad (i = 1, 2, 3)$$

S_{cst} étant un terme indépendant de la température et identique pour S_1 et S_3.
T''_o est une pseudo-température de dégénérescence également identique pour S_1 et S_3.
L'anisotropie de largeur de raie peut alors s'écrire :

$$\{IV.20\} \qquad \Delta S = S_3 - S_1 = \Delta S_o \left(1 - \exp - \frac{T''_o}{T}\right)$$

où $\Delta S_o = S_{o_3} - S_{o_1}$ est l'anisotropie de largeur de raie à 0° K.
Dans le cas des noirs de carbone, on mesure expérimentalement une largeur de raie moyenne que l'on admet être égale à :

$$\bar{S} = \frac{2\,S_1 + S_3}{3}$$

en supposant que la largeur de raie se comporte comme un tenseur du deuxième ordre, $(S_3 - S_1)$ étant alors l'anisotropie de largeur de raie d'un cristallite. Si l'on admet que $(S_3 - S_1)$ est également donné par la relation {IV.20}, $\bar{S}$ s'écrit :

$$\{IV.21\} \qquad \bar{S} = S_{cst} + \left(S_{o_1} + \frac{\Delta S_o}{3}\right)\left(1 - \exp - \frac{T''_o}{T}\right)$$

$$\{IV.22\} \qquad \bar{S} = S_{cst} + \frac{\Delta' S_o}{3}\left(1 - \exp - \frac{T''_o}{T}\right)$$

Le terme dû aux électrons de conduction $S_{déloc}$ entrant dans la relation d'additivité, {III.33} s'écrit alors :

$$\{IV.23\} \qquad S_{déloc} = S_{cst} + \frac{\Delta' S_o}{3}\left(1 - \exp - \frac{T''_o}{T}\right)$$

En conclusion, nous avons ainsi été amenés à supposer que le facteur g et la largeur de raie des centres paramagnétiques délocalisés pouvaient être interprétés par des équations type "gaz bidimensionnel de porteurs de charges libres", à savoir :

$$\{IV.24\} \qquad g_{déloc} = g_{cst} + \Delta g_o \left(1 - \exp - \frac{T'_o}{T}\right)$$

$$\{IV.25\} \qquad S_{déloc} = S_{cst} + \Delta' S_o \left(1 - \exp - \frac{T''_o}{T}\right)$$

Ce sont ces relations que nous introduirons dans les formules d'additivité.

IV.1.2. Caractéristiques des centres localisés

On peut admettre que ces centres se comportent comme des spins libres tels qu'on en rencontre dans les radicaux organiques stables

Nous poserons donc les hypothèses suivantes : le facteur g et la largeur de raie des centres localisés sont isotropes et indépendants de la température. Ces hypothèses reposent également sur des résultats d'études antérieurs concernant des noirs de carbone irradiés aux neutrons, à savoir : lorsque la dose d'irradiation est importante, un grand nombre de centre localisés est créé et la largeur de la raie et le facteur g deviennent indépendants de la température de mesure (15).

Aussi admettrons-nous ces deux hypothèses raisonnables et simples qui vont nous permettre de paramétrer les résultats expérimentaux obtenus. Les valeurs trouvées au moyen de ce paramétrage permettront seules de juger la validité des hypothèses proposées.

IV.2. PARAMETRAGE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Tout d'abord, nous déterminerons pour chaque échantillon et à toute température de mesure, les proportions respectives de paramagnétisme dû aux centres localisés et aux centres délocalisés à partir des variations thermiques du paramagnétisme total. Nous introduirons ensuite les résultats obtenus dans les relations d'additivité et nous interprèterons les variations thermiques du facteur g et de la largeur de raie. Enfin, nous examinerons les variations thermiques de la susceptibilité diamagnétique.

IV.2.1. Paramagnétisme

Nous avons supposé dans toute cette étude, que la susceptibilité paramagnétique des électrons de conduction, était indépendante de la température, soit :

$$\chi_p = \chi_{p_o} = K^2_B \, N(\xi_o)$$

Nous avons admis de même que la susceptibilité paramagnétique des centres localisés était donnée par la loi de CURIE. Nous poserons :

$$\chi_d = \frac{C}{T}$$

C étant la constante de CURIE.

Dans ces conditions, le rapport χ_r précédemment défini peut s'écrire :

{IV.26} $$\chi_r = \frac{C}{\chi_{p_o} T}$$

On en déduit :

{IV.27} $$\frac{1}{1 + \chi_r} = \frac{\chi_{p_o} T}{C + \chi_{p_o} T} \qquad \text{et}$$

$$\frac{\chi_r}{1 + \chi_r} = \frac{C}{C + \chi_{p_o} T}$$

En fait, nous avons déterminé χ_r en fonction de la température à partir des courbes expérimentales $R = f(\frac{1000}{T})$ (figure II.11), du rapport de la susceptibilité paramagnétique mesurée à la température T à celle mesurée à 298°K $\frac{\chi_T}{\chi_{298}}$ en fonction de $\frac{1000}{T}$. Nous avons montré, en effet, que ces courbes étaient des droites. Celles-ci peuvent être représentées par l'équation générale suivante :

{IV.28} $$R = \frac{A}{T} + B$$

A est la pente de la droite de variation thermique et B son ordonnée à l'origine.

On remarque que :

$$R = B + \frac{A}{T} = \frac{\chi_T}{\chi_{298}} = \frac{\chi_{p_o} + \frac{C}{T}}{\chi_{298}}$$

{IV.29}
$$R = \frac{\chi_{p_o}}{\chi_{298}} + \frac{\frac{C}{\chi_{298}}}{T}$$

On en tire les relations entre A, B, C, χ_{p_o} et χ_{298} pour un échantillon donné :

{IV.30}
$$A = \frac{C}{\chi_{298}}$$
$$B = \frac{\chi_{p_o}}{\chi_{298}}$$

χ_r devient alors :

{IV.31}
$$\chi_r = \frac{C}{\chi_{p_o} T} = \frac{C/\chi_{298}}{(\chi_{p_o}/\chi_{298})\, T} = \frac{A}{B \,.\, T}$$

On en déduit de même :

{IV.32}
$$\frac{1}{1 + \chi_r} = \frac{BT}{A + BT}$$
$$\frac{\chi_r}{1 + \chi_r} = \frac{A}{A + BT}$$

Ce mode de détermination de χ_r a été préféré au précédent, car expérimentalement, on mesure la variation thermique de R. χ_r est ainsi obtenu avec plus de précision puisque l'on ne fait pas intervenir de mesure absolue de paramagnétisme.

L'ensemble des valeurs obtenues pour le paramagnétisme de PAULI, la constante de CURIE et les grandeurs A et B sont rassemblées dans le tableau 1. L'examen de ce tableau permet en particulier de confirmer l'existence simultanée pour les deux types de centres paramagnétiques d'un maximum de susceptibilité lorsque le degré de graphitisation croît : ce résultat est en accord avec celui obrenu par MARCHAND et AMIELL sur la même série d'échantillons. (cf. chapitre II).

Echantillon	$-\chi_{p_o}$ 10^{-6} uem CGS	C 10^{-8} uem CGS	A	B
P33 2900 2H	1,25	45	33,6	0,89
P33 2500 3H	1,51	85	47	0,84
P33 2200 3H	1,33	80	51,5	0,83
P33 1800 3H	2,63	280	78,5	0,73
P33 1600 3H	5,54	500	68	0,77
P33 1600 $\frac{1}{2}$H	3,30	280	65,9	0,78

- Tableau 1 -

IV.2.2. Facteur g

La loi d'additivité (relation {III.32}) prend dans ces conditions, et compte tenu de la relation {IV.24}la forme suivante :

$$\{IV.33\} \qquad g = \frac{A}{A + BT}\, g_{loc} + \frac{BT}{A + BT}\, g_{cst} + \frac{\Delta g_o}{3}\left(1 - \exp - \frac{T'_o}{T}\right)$$

A et B sont les constantes définies précédemment (cf. tableau 1)

g_{loc}, g_{cst}, g_o et T'_o sont des paramètres que nous allons déterminer pour chaque échantillon de façon à rendre compte de la variation thermique du facteur g observée.

Ces paramètres ont été calculés par la méthode des moindres carrés sur un ordinateur IBM 1130. Les valeurs obtenues pour les six échantillons étudiés sont rassemblées dans le tableau 2.

La comparaison des courbes calculées avec ces jeux de paramètres et les variations thermiques expérimentales correspondantes (figure IV.1) montre un accord satisfaisant. On constate effectivement que les écarts quadratiques moyens EM, également rassemblés dans le tableau 2, sont faibles et toujours inférieurs à l'incertitude expérimentale.

Au premier abord, les valeurs numériques des paramètres obtenues apparaissent satisfaisantes.

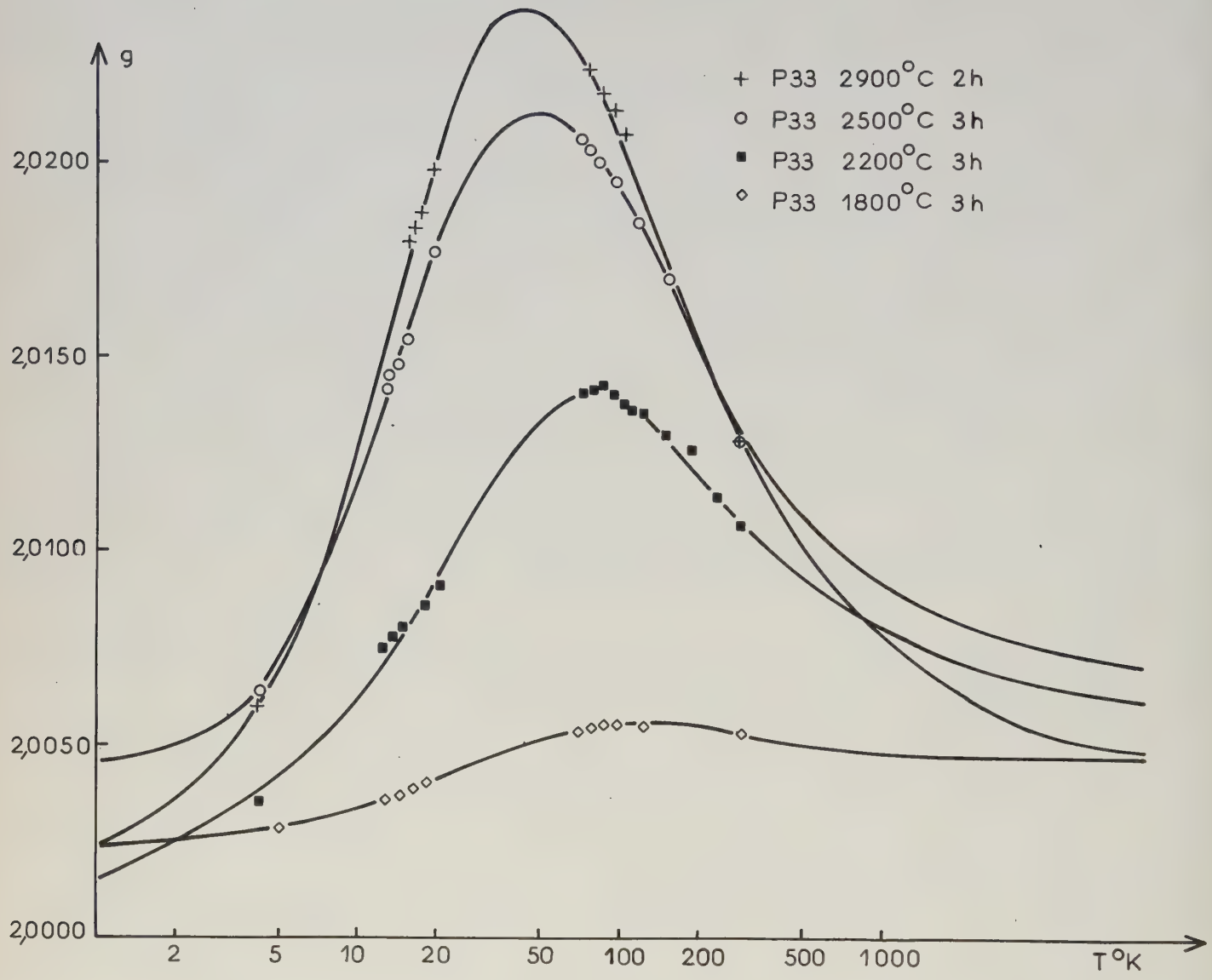

g
2,0200
2,0150
2,0100
2,0050
2,0000
2
5
10
20
50
100
200
500
1000
T °K
+ P33 2900°C 2h
○ P33 2500°C 3h
■ P33 2200°C 3h
◇ P33 1800°C 3h

Figure IV-1

Echantillon	g_{loc}	g_{cst}	g_o	T'_o °K	EM
P33 2900 2H	2,0001	2,0046	0,1695	56	2.10^{-4}
P33 2500 3H	2,0017	2,0061	0,1962	44	2.10^{-4}
P33 2200 3H	2,0018	2,0055	0,0810	88	2.10^{-4}
P33 1800 3H	2,0023	2,0046	0,0180	77	4.10^{-5}
P33 1600 3H	2,0023	2,0033	0,0102	75	$1,5.10^{-4}$
P33 1600 $\frac{1}{2}$H	2,0023	2,0027	0,0030	80	1.10^{-4}

- Tableau 2 -

Les valeurs de g_{loc} correspondant aux centres localisés sont toujours voisines de la valeur attribuée à l'électron libre (g = 2,0023) ainsi que l'on devait s'y attendre.

La valeur de g_{cst} est voisine de g_{loc} mais dans tous les cas légèrement supérieure. Ce résultat était également prévisible d'après la définition même de g_{cst} :

$$g_{cst} = g_1 + \frac{\Delta g_1}{3}$$

g_1 est la valeur du facteur g mesuré dans une direction parallèle aux plans graphitiques (dans le cas du monocristal de graphite g_1 = 2,0026 (9)) et Δg_1 est le terme indépendant de la température de l'anisotropie du facteur g. Cette dernière grandeur est comparable au diamagnétisme de LONDON qui doit être toujours faible.

Nous constatons, par ailleurs, une croissance régulière avec le degré de graphitisation de l'anisotropie du facteur g à 0° K Δg_o ; ce résultat est en accord avec les études antérieures et sera analysé dans les paragraphes suivants.

Enfin, la pseudo-température de dégénérescence T'_o ne semble pas, en revanche, suivre une évolution très régulière ; les valeurs obtenues apparaissent, en tout état de cause, relativement faibles.

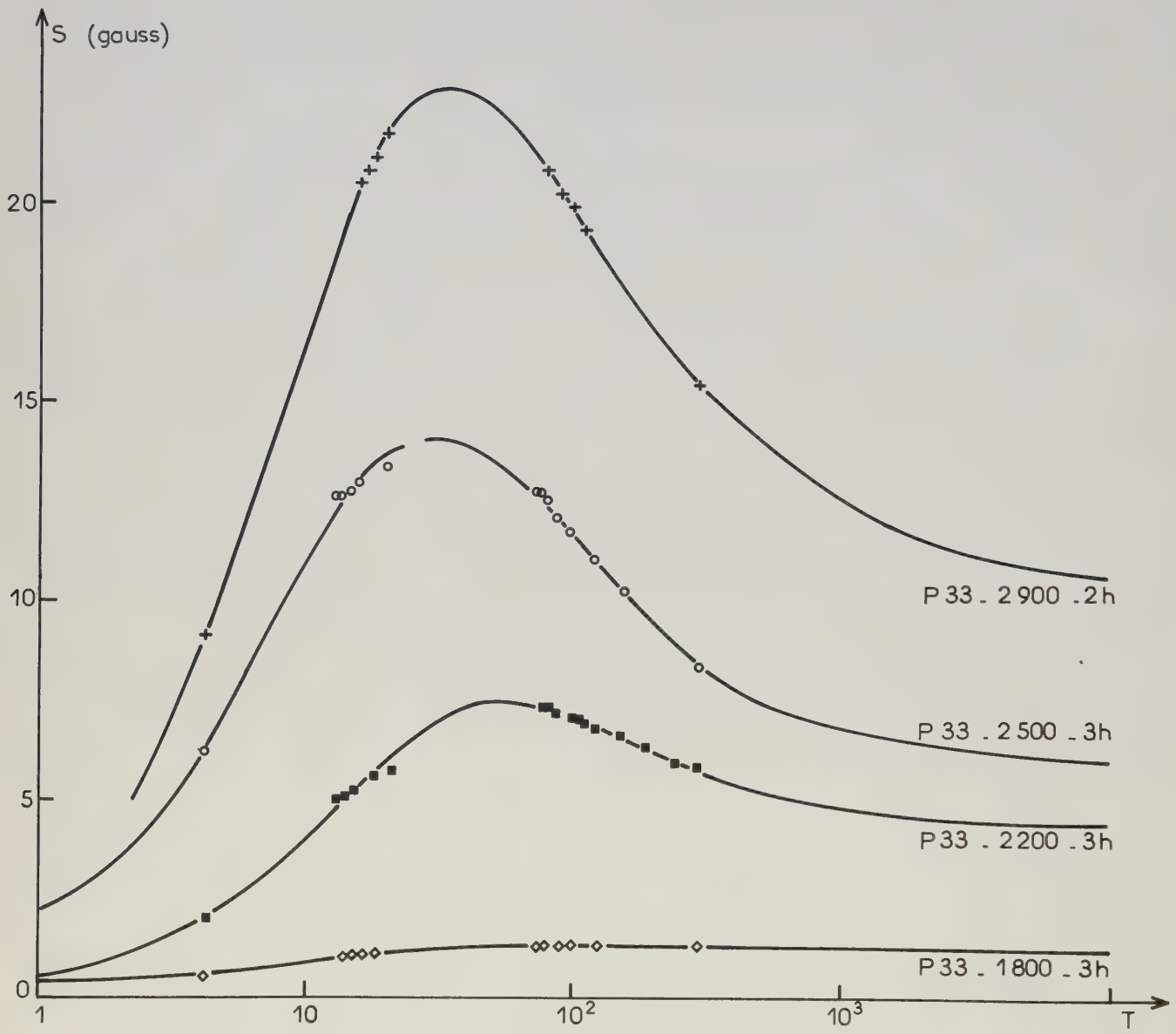

S (gauss)
20
15
10
5
0
1
10
10^2
10^3
T
P 33 . 2900 . 2h
P 33 . 2500 . 3h
P 33 . 2200 . 3h
P 33 . 1800 . 3h

Figure IV . 2

La bonne qualité du paramétrage ainsi réalisé justifie, a posteriori, les hypothèses avancées dans la première partie de ce chapitre. Cependant, les paramètres obtenus correspondent à la meilleure solution mathématique : ce ne sont pas forcément les meilleurs du point de vue physique. Il est probable, en particulier, que nous aurions obtenu des valeurs de Δg_o et T'_o différentes en imposant des valeurs particulières à g_{loc} et g_{cst}, c'est-à-dire en faisant des hypothèses de départ supplémentaires. Bien entendu, à l'incertitude sur la détermination des paramètres due à la méthode de calcul, s'ajoute l'incertitude des mesures expérimentales. D'autre part, de nouvelles causes d'incertitude sont provoquées par la répartition non uniforme des mesures sur tout le domaine de températures exploré et la faible précision sur la détermination du paramagnétisme (10 % environ). Sur ce dernier point, divers essais à l'ordinateur ont permis de montrer que, si l'on admettait successivement des erreurs maximales de plus ou moins 10 % sur les proportions respectives de paramagnétisme des deux types, Δg_o et T'_o évoluaient également de plus ou moins 10 % environ alors que g_{loc} et g_{cst} restaient pratiquement inchangés.

IV.2.3. Largeur de raie

Compte tenu des relations {IV.25} et {IV.32}, la loi d'additivité sur les largeurs de raie (relation {III.33}) prend la forme suivante :

$$\{IV.34\} \qquad S = \frac{A}{A + BT} S_{loc} + \frac{BT}{A + BT} S_{cst} + \frac{\Delta' S_o}{3} \left(1 - \exp - \frac{T''_o}{T}\right)$$

Les grandeurs A et B sont comme précédemment, déterminées pour chaque échantillon à partir de la variation thermique de R.

S_{loc}, S_{cst}, $\Delta' S_o$ et T''_o ont été calculés pour chaque échantillon par la méthode des moindres carrés. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 3.

Comme dans le cas des facteurs g, on constate qu'il y a un bon accord entre les points expérimentaux et les courbes calculées (figure IV.2). En revanche, les valeurs des paramètres obtenus ne paraissent pas toujours satisfaisantes.

Echantillon	S_{loc} (gauss)	S_{cst} (gauss)	$\Delta'S_o$ (gauss)	T''_o °K	EM (gauss)
P33 2900 2H	1,4	11,7	210	26	0,10
P33 2500 3H	0,5	5,3	252	17	0,15
P33 2200 3H	0,4	4,3	69	37	0,10
P33 1800 3H	0,25	1,25	76,5	15	0,033
P33 1600 3H	0,5	1	15,30	60	0,025
P33 1600 $\frac{1}{2}$H	0,8	1,7	9	60	0,05

- Tableau 3 -

Les valeurs de S_{loc}, c'est-à-dire de la largeur de raie des centres localisés, sont faibles et peuvent être comparées aux largeurs de raie observées dans les carbones basses températures, dues à l'existence d'un grand nombre de radicaux libres stables. Dans ces substances, en effet, il se produit un rétrécissement de la raie de résonance par phénomène d'échange ; ce même phénomène doit se produire dans les noirs de carbone en raison de la forte constante de CURIE observée (cf. tableau 1). Cet effet est observé à 4,2° K, la raie de résonance devenant extrêment fine.

En revanche, S_{cst} qui est le terme indépendant de la température de la largeur de raie attribuée aux porteurs de charges libres, présente un comportement assez inattendu. En effet, d'après la théorie, cette fraction de la largeur de raie est liée à l'interaction entre les électrons de conduction et les défauts de réseau : elle devrait donc décroître lorsque le degré de graphitisation augmente. Le comportement observé semble donc difficilement interprétable.

En ce qui concerne l'anisotropie de largeur de raie à 0° K, $\Delta'S_o$ et la pseudo-température de dégénérescence T''_o, on peut faire les mêmes constatations qu'au sujet du facteur g : les valeurs de $\Delta'S_o$ devront être examinées en corrélation avec les anisotropies du facteur g et du diamagnétisme. Cependant, dès à présent, les valeurs de $\Delta'S_o$ paraissent anormalement fortes alors que les valeurs de T''_o sont extrêment faibles puisqu'inférieures à celles de T'_o.

Les mêmes remarques que précédemment peuvent être faites au sujet de la précision de la détermination des différents paramètres. On peut estimer que ceux-ci sont connus avec une incertitude de 10 % au moins.

IV.2.4. Diamagnétisme

Le paramétrage des variations thermiques du diamagnétisme a posé un certain nombre de problèmes. Nous avons vu que, dans le cas d'un gaz bidimensionnel de porteurs de charges, l'expression suivante devait être utilisée :

$$\{IV.12\} \qquad \bar{\chi}_{dia} = \bar{\chi}_o + \frac{K_o}{3}\left(1 - \exp - \frac{T_o}{T}\right)$$

avec $\bar{\chi}_o = - 0{,}85.10^{-6}$ uem CGS/g.

Mais, POQUET et PACAULT (1) ont montré que les variations thermiques de la susceptibilité diamagnétique entre 500° K et 77° K dans différents carbones en cours de graphitisation ne sont convenablement paramétrées qu'en admettant que $\bar{\chi}_o$ peut prendre une valeur quelconque : on trouve alors toujours des valeurs inférieures à $- 0{,}85.10^{-6}$ uem CGS/g ; $\bar{\chi}_o$ devient alors une grandeur sans signification physique précise.

Nous avons montré, au chapitre II, que les mesures à très basses températures faisaient apparaître un palier de diamagnétisme. L'étude aux très basses températures permet à présent de déterminer avec une bonne précision la valeur du diamagnétisme extrapolée à 0° K, c'est-à-dire de connaître $(\bar{\chi}_o + \frac{K_o}{3})$.

Nous avons alors tenté de paramétrer simplement les courbes de variations thermiques en utilisant la méthode proposée par POQUET et PACAULT (1) ; mais, à présent, la valeur de $(\bar{\chi}_o + \frac{K_o}{3})$ est connue et n'est plus un paramètre ajustable. Si l'on trace la courbe représentant la fonction suivante :

$$\mathrm{Log}\left|\frac{K_o}{3} + \bar{\chi}_o - \bar{\chi}_{dia}\right| = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

on doit obtenir une droite d'équation :

$$\mathrm{Log}\left|\frac{K_o}{3} + \bar{\chi}_o - \bar{\chi}_{dia}\right| = \mathrm{Log}\left|\frac{K_o}{3}\right| - \frac{T_o}{T}$$

L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent donc de déterminer respectivement K_o et T_o. Connaissant K_o et $(\bar{\chi}_o + \frac{K_o}{3})$, on calcule alors $\bar{\chi}_o$.

Cette méthode a été appliquée aux variations thermiques de la susceptibilité diamagnétique obtenues sur les P33 étudiés. Les résultats montrent, d'une part, que l'on obtient toujours une valeur de $- \bar{\chi}_o$ supérieure à $+ 0{,}85.10^{-6}$ uem CGS/g, et, d'autre part, que la relation {IV.12} n'est qu'une approximation valable à haute température.

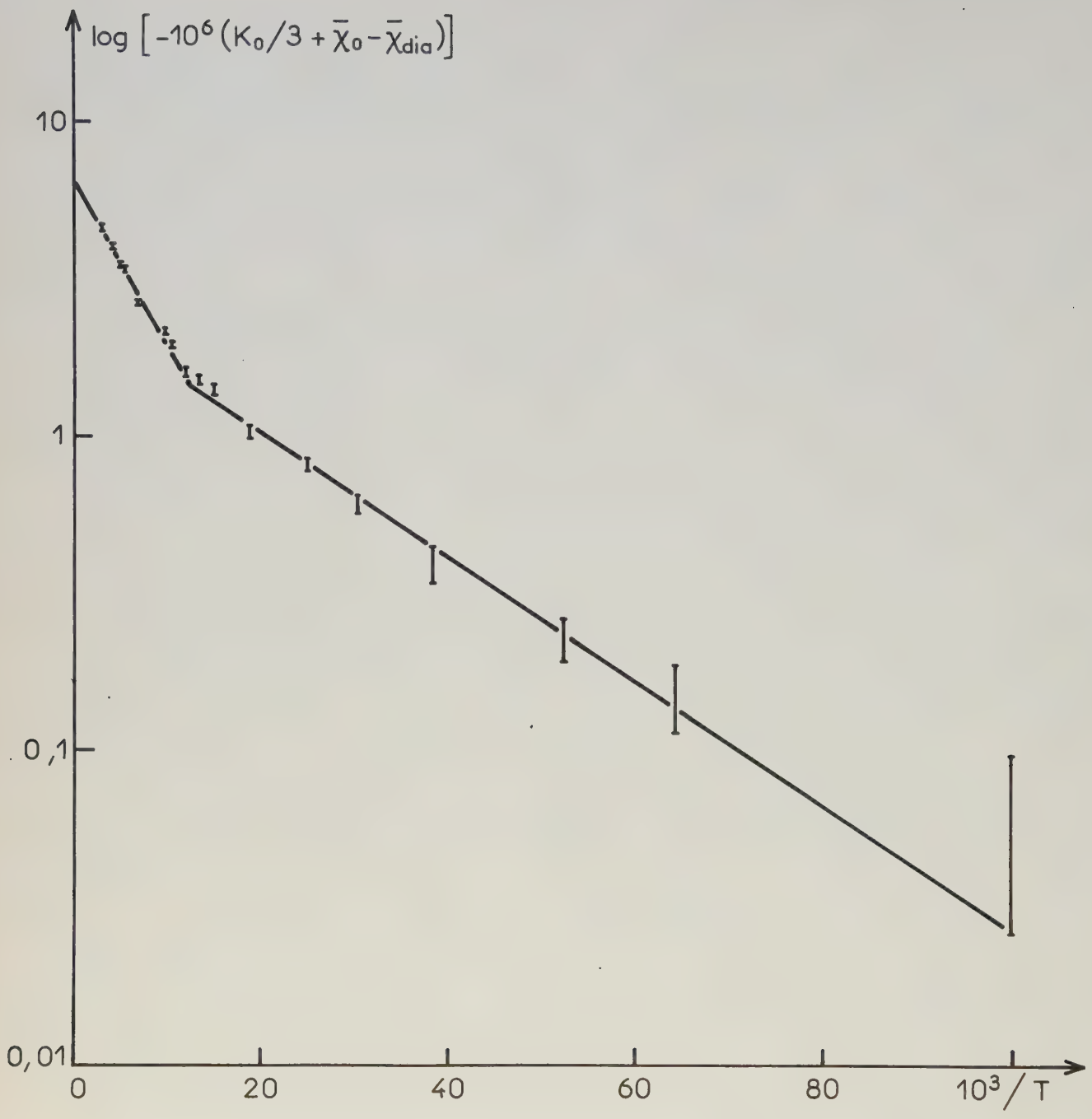


Figure IV.3

A titre indicatif, nous donnons fig. IV.3 la courbe Log $\left|\frac{K_o}{3} + \bar{\chi}_o - \bar{\chi}_{dia}\right| = f(\frac{1}{T})$ obtenue pour l'échantillon P33 - 2900 - 2H. On constate que, bien que ce cas soit le plus favorable (correction de paramagnétisme très faible donc meilleure précision dans la détermination de $\bar{\chi}_{dia}$ et en particulier de la valeur du palier vers 0° K),les points calculés à partir des points expérimentaux se situent approximativement sur deux droites. En d'autres termes, on pourrait définir une valeur de T_o dans la partie haute température etune autre valeur plus faible dans la partie basse température.

Nous avons alors effectué, comme précédemment, un paramétrage des courbes de variation thermique par la méthode des moindres carrés de façon à déterminer les meilleurs paramètres du point de vue mathématique tout en sachant pertinemment que les valeurs ainsi calculées n'ont plus grande signification physique. Ceci a cependant été fait dans le but de comparer nos résultats aux études antérieures et aux résultats obtenus sur le facteur g et la largeur de raie.

Les valeurs des paramètres ainsi obtenus sont rassemblées dans le tableau 4. Nous constatons que les valeurs de $\bar{\chi}_o$ sont toujours très fortes, que les températures T_o sont relativement faibles, mais surtout, que, comme il fallait s'y attendre, l'écart quadratique moyen EM est toujours important.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons analyser ces difficultés, et essayer d'interpréter néanmoins les résultats obtenus.

Echantillon	10^{-6} $\bar{\chi}_o$ uem CGS/g	10^{-6} K_o uem CGS/g	T_o °K	10^{-6} EM uem CGS/g
P33 2900 2H	5,28	17,84	109	0,14
P33 2500 3H	5,07	15,73	143	0,12
P33 2200 3H	5,4	15,30	160	0,10
P33 1800 3H	4,03	3,43	123	0,08

- Tableau 4 -

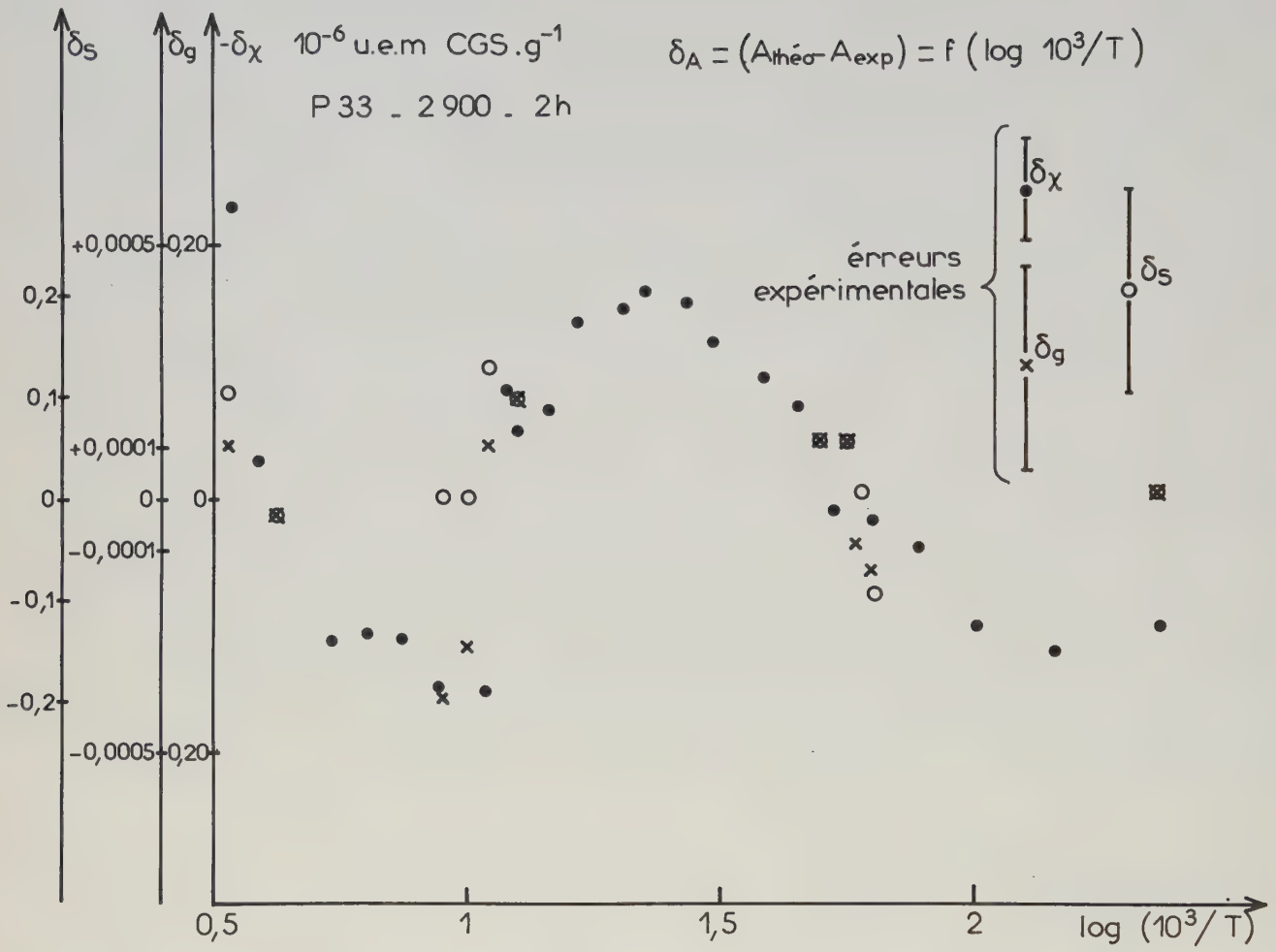

δs
δg
-δχ
10⁻⁶ u.e.m CGS.g⁻¹
P 33 - 2900 - 2h
δA = (Athéo - Aexp) = f (log 10³/T)
érreurs expérimentales
δχ
δg
δs
+0,0005
0,20
0,2
0,1
+0,0001
0
0
0
-0,0001
-0,1
-0,2
-0,0005
0,20
0,5
1
1,5
2
log (10³/T)

Figure IV - 4

IV.2.5. Remarque sur la validité des équations empiriques utilisées

Nous avons reporté sur la figure IV.4., les écarts $\delta A = A_{th} - A_{exp}$ entre les valeurs données par le paramétrage et les valeurs expérimentales pour la susceptibilité diamagnétique, le facteur g et la largeur de raie dans le cas de l'échantillon P33 - 2900 - 2H. On constate une distribution non aléatoire des écarts dans le cas du diamagnétisme, ce qui confirme que les relations utilisées ne rendent compte qu'en première approximation des résultats expérimentaux. Mais, on remarque une distribution similaire pour le facteur g et la largeur de raie, ce qui laisse supposer qu'il existe bien une corrélation étroite entre ces trois grandeurs physiques.

IV.3. INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS

Nous nous proposons, dans ce paragraphe, d'analyser les données expérimentales de façon à dégager des corrélations entre les diverses grandeurs physiques déterminées.

IV.3.1. Comparaison des pseudo-températures de dégénérescence

Les variations thermiques du facteur g, de la largeur de raie et du diamagnétisme nous ont amené à déterminer trois pseudo-températures de dégénérescence T'_o, T''_o et T_o. Ces grandeurs homogènes à des températures n'ont pas, nous l'avons déjà souligné, de significations physiques précises ; cependant, il est permis de penser qu'elles ont une relation qui resterait à définir avec la température de dégénérescence du gaz d'électrons π du carbone, puisque, comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, l'allure d'une variation thermique dépend de la valeur de T_o par rapport à la température de l'expérience.

Dans le cas du diamagnétisme, T_o prend des valeurs significativement plus faibles que celles déterminées auparavant dans le cadre du modèle bidimensionnel. Cependant, cette non concordance n'est qu'apparente : en effet, si l'on effectue le paramétrage uniquement de la partie haute température (300° K - 77° K) de nos variations thermiques de diamagnétisme, on trouve des températures T_o notablement plus fortes, que $\bar{\chi}_o$ soit ou non fixé à $-0{,}85.10^{-6}$ uem CGS, et, en tout état de cause, comparables aux T_o déterminées dans des études antérieures. Ceci apparaissait déjà à l'examen des courbes $\text{Log} \left| \frac{K_o}{3} + \bar{\chi}_o - \bar{\chi}_{dia} \right| = f(\frac{1}{T})$ (fig. IV.3).

En ce qui concerne le facteur g et la largeur de raie, il n'existe même pas de théorie valable pour un système bidimensionnel idéal, c'est-à-dire possédant une périodicité parfaite. A plus forte raison dans le cas des carbones qui sont des solides non cristallins, nous ne possédons pas de prévisions théoriques précises. Quoiqu'il en soit, les valeurs de T'_o et T''_o sont déterminées avec une précision médiocre et il ne semble pas possible de dégager une évolution d'ensemble de ces grandeurs au cours de la graphitisation.

Si on utilise les mêmes équations empiriques pour paramétrer les variations thermiques des anisotropies de facteur g et de largeur de raie dans le cas du graphite, on obtient les résultats suivants :

T_o = 200° K obtenue d'après la variation thermique de la susceptibilité diamagnétique entre 300° K et 4,2° K réalisée sur du graphite de Madagascar (16)

$T'_o \simeq$ 80° K déterminée à partir de la variation thermique entre 500° K et 77° K de l'anisotropie du facteur g d'un monocristal de graphite (17)

$T''_o \simeq$ 40° K déterminée à partir de la variation thermique entre 500° K et 77° K de l'anisotropie de largeur de raie d'un monocristal de graphite (14)

Si l'on examine les résultats obtenus sur les noirs de carbone, on constate que l'on obtient qualitativement le même résultat, à savoir :

$$T_o > T'_o > T''_o$$

Il apparait même possible de préciser les relations suivantes pour l'ensemble des carbones et du graphite :

$$T_o \simeq 2\,T'_o \simeq 5\,T''_o$$

si l'on excepte le cas de l'échantillon P33 - 1800 - 3H, qui présente une valeur de T''_o anormalement faible. Il serait donc nécessaire de confirmer théoriquement une telle relation ; elle apparait caractéristique de l'état de dégénérescence du gaz d'électrons, mais peu dépendante de la forme des bandes d'énergie.

IV.3.2. Magnétisme

Nous allons à présent comparer d'une part le paramagnétisme de PAULI (tableau 1), d'autre part le diamagnétisme de LANDAU (tableau 2) des électrons de conduction obtenus dans les noirs de carbone. Auparavant, nous allons examiner les résultats sur chaque type de magnétisme séparément.

Lorsque nous avons interprété les variations thermiques du paramagnétisme, nous avons admis que le paramagnétisme de PAULI était indépendant de la température entre 4,2 et 300° K. Or, nous savons qu'expérimentalement, il a été mis en évidence dans des carbones prégraphitiques un paramagnétisme de ce type, faiblement dépendant de la température (18). La variation thermique de ce paramagnétisme conduit alors à une température de dégénérescence du gaz d'électrons en supposant un modèle simple de bandes d'énergies (le gaz bidimensionnel étant le modèle le plus simple) (5). Malheureusement, dans le cas des noirs de carbone, il n'est pas possible d'analyser cette variation thermique car elle est toujours masquée par une forte composante de CURIE. On peut seulement estimer que la température de dégénérescence du gaz d'électrons vue à travers ce paramagnétisme doit être supérieure à celle déterminée au moyen des autres variations thermiques. La seule certitude que l'on puisse avoir est que, dans le cadre de cette hypothèse, la valeur de la susceptibilité paramagnétique déterminée à 0° K χ_{p_o} est une valeur par défaut, compte tenu de la méthode utilisée (cf. IV.2.1.).

Le paramétrage de la variation thermique du diamagnétisme a montré que la formule du gaz bidimensionnel est une approximation trop grossière et cesse d'être valable dans une gamme étendue de températures. Nous avons déjà noté qu'il faut introduire un nouveau paramètre $\overline{\chi_o}$ pour rendre compte convenablement des résultats expérimentaux. Ce paramètre possède dans tous les cas une valeur trop élevée ($\overline{\chi_o} = -5.10^{-6}$ uem CGS/g) pour être assimilé à un diamagnétisme de LONDON dû aux électrons liés ($\overline{\chi_o} = -0{,}85.10^{-6}$ uem CGS/g). On peut se demander alors si la valeur ($\overline{\chi_o} + 0{,}85$) ne représente pas un diamagnétisme de LANDAU à peu près indépendant de la température dans une gamme de température restreinte, mais diminuant progressivement lorsque les températures de mesures considérées sont plus élevées. Ainsi, il faudrait admettre l'existence de plusieurs types de porteurs de charges libres, de masses effectives différentes et qui seraient thermiquement excitées à des températures plus ou moins élevées. Cette suggestion est à rapprocher des modèles proposés par MARCHAND (19) où interviennent plusieurs types de porteurs dans le cadre d'un modèle "bidimensionnel" ; il semble, en effet, à première vue, qu'un modèle tel que celui utilisé par CASTANG-COUTOU récemment (20) rendrait mieux compte de nos résultats expérimentaux sur le diamagnétisme.

Afin de tenter de préciser ces quelques remarques, nous avons calculé le rapport $(\frac{m}{m^*})$ de la masse de l'électron à la masse effective des porteurs de charge du gaz bidimensionnel à partir des rapports $\frac{\bar{\chi}_{d_o}}{\chi_{p_o}}$ (cf. IV.1.1). Ce rapport a été calculé dans les deux hypothèses suivantes :

$$\chi_{d_o} = K_o$$

$$\chi_{d_o} = K_o + (\bar{\chi}_o + 0{,}85)$$

Les résultats obtenus dans ces deux cas sont rassemblés dans le tableau 5.

Echantillon		P33 2900 2H	P33 2500 3H	P33 2200 3H	P33 1800 3H
$\frac{m}{m^*}$	$\chi_{d_o} = K_o$	65,4	55,9	58,65	22,5
	$\chi_{d_o} = K_o + (\bar{\chi}_o + 0{,}85)$	73	63	66,8	27,3

- Tableau 5 -

On constate que les valeurs obtenues sont environ deux fois plus faibles que celles précédemment obtenues à partir de l'interprétation du diamagnétisme seul (4). Cependant, ces valeurs sont voisines de celles que l'on peut évaluer dans le cas du graphite en utilisant la même expression $(\frac{m}{m^*} = 85)$. Ceci laisse présumer que ces échantillons sont constitués de cristallites présentant peu de défauts de réseau. La taille des cristallites semble seule limiter la mobilité des porteurs, puisque, au cours du processus de graphitisation, la masse effective diminue ; elle n'atteint toutefois pas la valeur obtenue dans le cas du graphite, la graphitisation ne s'effectuant pas complètement comme des études antérieures l'avaient déjà montré (cf. chapitre II).

IV.3.3. Corrélations entre les anisotropies du diamagnétisme, du facteur g et de la largeur de raie

Aucune interprétation théorique satisfaisante relative à ces anisotropies n'existant, nous avons essayé de dégager des corrélations entre les termes dépendant de la température de mesure.

C'est ainsi que nous avons porté sur la figure IV.5 l'anisotropie du diamagnétisme en fonction de l'anisotropie du facteur g en coordonnées logarithmiques. (Les segments représentent l'incertitude sur la détermination de $\Delta g_o (1 - \exp - \frac{T'_o}{T})$). L'examen de cette figure montre que, bien que les équations posées pour paramétrer les résultats expérimentaux soient semblables, il n'apparait pas de relation simple entre ces deux grandeurs. Il faut remarquer que nous ne considérons ici que les anisotropies dépendant de la température telles qu'elles nous sont fournies par les paramétrages des résultats expérimentaux : il n'est pas possible à l'aide de ces seules données de connaître la valeur complète de l'anisotropie du diamagnétisme.

D'autre part, un choix différent des valeurs de K_o, par exemple en fixant $\overline{\chi}_o$, ne devrait pas modifier fondamentalement les résultats d'ensemble de la figure IV.5. Il apparait donc qu'il n'y a pas de corrélation aussi simple que celle mise en évidence à l'occasion d'études antérieures sur d'autres échantillons et dans un domaine de température plus restreint (11) (21) puisque nous avons montré que T_o et T'_o étaient différents. Cependant, compte de la faible précision des déterminations des anisotropies on peut admettre une certaine corrélation qui resterait à expliciter théoriquement.

Nous avons examiné de même les résultats concernant les anisotropies de largeur de raie et de facteur g (fig. IV.6). (Les rectangles représentent l'incertitude sur la détermination des anisotropies).

Comme précédemment, nous n'avons examiné que les termes dépendant de la température. Pour l'anisotropie de largeur de raie, il s'agit de l'expression :

$$S = \frac{1}{4} \Delta' S_o \left(1 - \exp - \frac{T''_o}{T}\right)$$

En effet, YAFET a prévu théoriquement (7) et DELHAES a montré expérimentalement (14) que, dans le cas du graphite, les largeurs de raie mesurées parallèlement (S_1) et perpendiculairement (S_3) aux plans graphitiques étaient dans un rapport indépendant de la température :

$$S_3 = 2 S_1$$

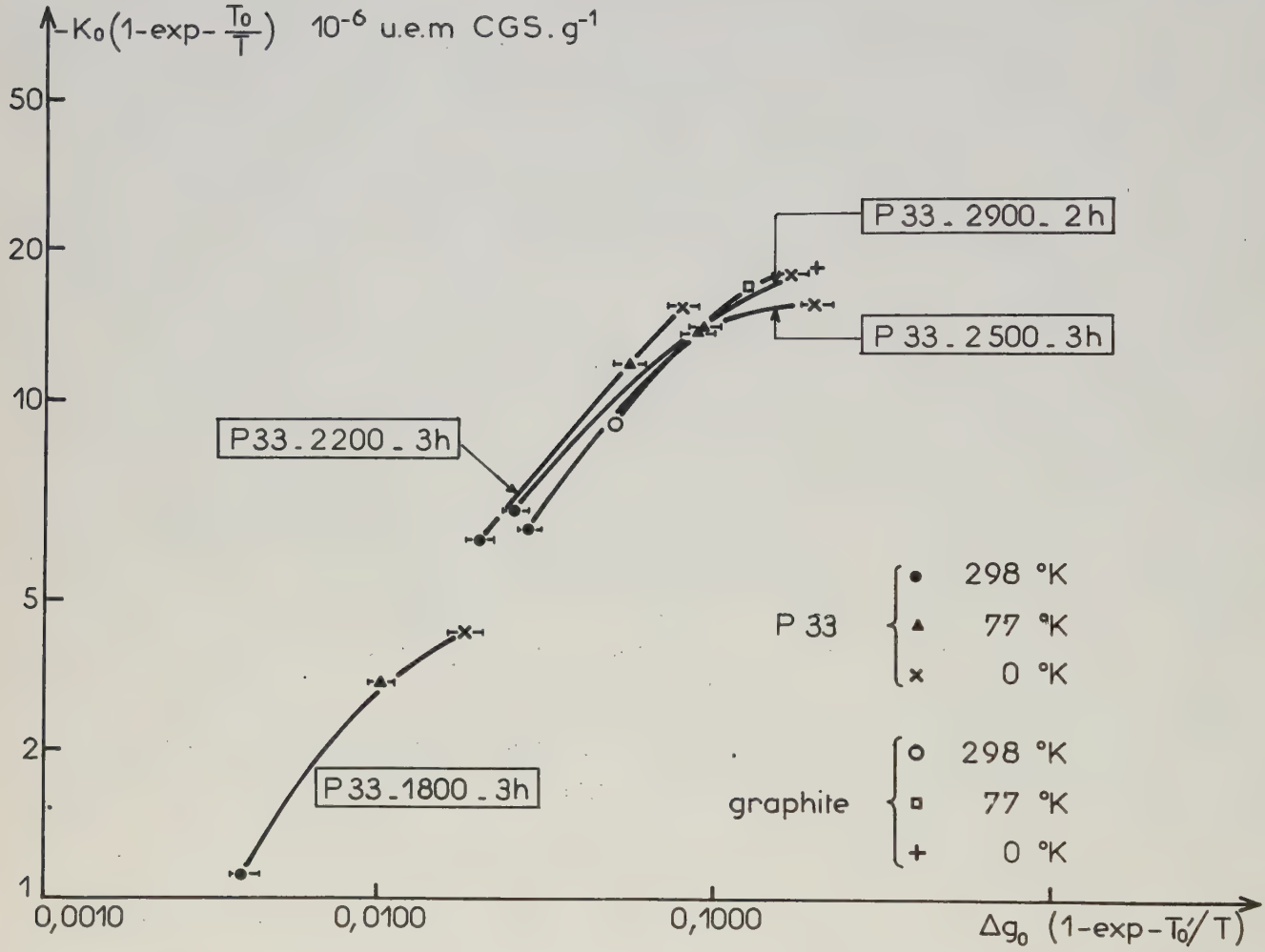

$-K_0\left(1-\exp-\frac{T_0}{T}\right)$ 10^{-6} u.e.m CGS. g^{-1}
50
20
10
5
2
1
P 33 . 2900 . 2 h
P 33 . 2500 . 3h
P33 . 2200 . 3h
P33 . 1800 . 3h
P 33
298 °K
77 °K
0 °K
graphite
298 °K
77 °K
0 °K
0,0010
0,0100
0,1000
$\Delta g_0\ (1-\exp-T_0/T)$

Figure IV . 5

Dans ces conditions, on a également :

$$S_{o_3} = 2\ S_{o_1} \qquad \text{(cf. § IV.1.1.3)}$$

D'où la valeur de ΔS_o :

$$\Delta S_o = 2\ S_{o_1} = \frac{S_{o_3}}{2}$$

Dans le cas des noirs de carbone, on mesure expérimentalement

$\overline{S} = \frac{2\ S_1 + S_3}{3}$, S_1 et S_3 se rapportant à un

cristallite. Si ΔS_o est alors l'anisotropie de largeur de raie d'un cristallite et en supposant que l'on a toujours $S_{o_3} = 2\ S_{o_1}$, $\Delta' S_o$ déterminé par le paramétrage des résultats expérimentaux et ΔS_o sont reliés par la relation suivante :

$$\frac{\Delta'\ S_o}{3} = \frac{2\ S_{o_1} + S_{o_3}}{3} = \frac{4}{3}\ \Delta S_o$$

soit : $\Delta' S_o = 4\ \Delta S_o$

Donc, l'expression utilisée permet bien de calculer l'anisotropie de largeur de raie pour un cristallite à partir des résultats du paramétrage.

Nous avons également reporté sur la figure IV.6 les valeurs obtenues à 296° K et 78° K pour le monocristal de graphite. Le point correspondant à 0° K n'est qu'une extrapolation des paramétrages effectués sur les données expérimentales existant. En effet, aucune mesure de RPE n'a jusqu'à présent pu être effectuée à des températures inférieures à 78° K et, par conséquent, l'extrapolation à 0° K est sujette à caution.

Nous pouvons constater que, comme dans l'étude précédente, il n'apparait pas de relation simple entre les anisotropies de largeur de raie et de facteur g. Il faut simplement noter que les anisotropies de largeur de raie aux basses températures semblent supérieures, pour les noirs de carbone les plus graphitisés, à celle du monocristal de graphite.

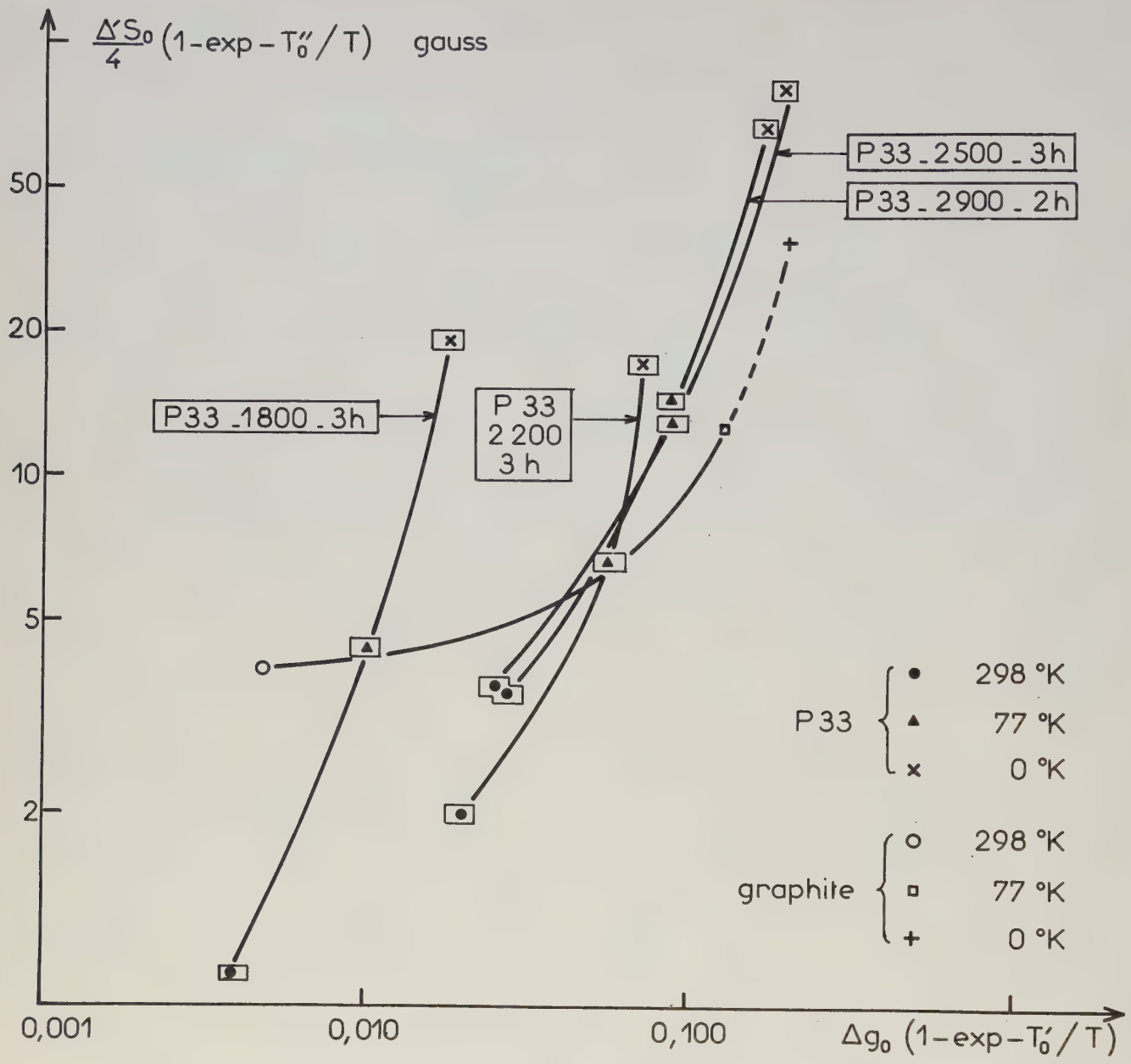

$\frac{\Delta' S_0}{4}(1-\exp -T_0''/T)$ gauss
50
20
10
5
2
P33 _2500 _ 3h
P33 _2900 _ 2h
P33 _1800 _ 3h
P 33
2 200
3 h
P33
298 °K
77 °K
0 °K
graphite
298 °K
77 °K
0 °K
0,001
0,010
0,100
$\Delta g_0 (1-\exp -T_0'/T)$

Figure IV . 6

IV.4. CONCLUSION

Dans ce dernier chapitre, nous avons utilisé les expressions théoriques développées au chapitre précédent. Pour ce faire, nous avons employé des équations empiriques qui devaient permettre d'interpréter les variations thermiques des grandeurs physiques étudiées expérimentalement. Ces relations ont été obtenues en explicitant des équations rendant compte du comportement d'un gaz de porteurs de charges libres partiellement dégénéré et en supposant que les différentes grandeurs associées au centres paramagnétiques localisés suivaient des lois simples (paramagnétisme obéissant à la loi de CURIE, largeur de raie et facteur g isotropes et indépendants de la température). La validité de ces hypothèses s'est trouvée justifiée par la bonne qualité des paramétrages. Cependant, pour dégager la signification physique des résultats obtenus, nous nous sommes heurtés à un certain nombre de difficultés. Le problème fondamental est lié au caractère non cristallin et anisotrope des substances étudiées. Il n'existe pas de modèles rendant compte de la forme exacte des bandes d'énergie dans de tels solides, et, comme nous l'avons vu, il n'est pas possible de déterminer expérimentalement la véritable température de dégénérescence du gaz d'électrons, c'est-à-dire en fait, la position du niveau de FERMI.

Les variations thermiques du diamagnétisme et du facteur g effectuées jusqu'à 4,2° K ont permis de confirmer qualitativement seulement les théories et corrélations proposées antérieurement. En ce qui concerne la variation thermique de la largeur de raie, les résultats obtenus sont originaux car cette grandeur a fait l'objet de peu d'études dans le passé.

- Bibliographie -

(1) POQUET E., PACAULT A., Carbon 1, 71 (1963)

(2) LANDAU L., Zeit. f. Physik, 64, 629 (1930)

(3) STONER E.C., Proc. Roy. Soc. London A 152, 672 (1935)

(4) PACAULT A., J. HOARAU, A. MARCHAND, Advances in chemical physicsvol. III, 172 (1960)

(5) MARCHAND A., Ann. Chim. 2, 469 (1957)

(6) BOY F., A. MARCHAND, Carbon 5, 227 (1967)

(7) YAFET Y., Solid State Physics, Academic Press, t. 14, 2 (1963)

(8) ELLIOTT R.J., Phys. Rev. 16, 266 (1954)

(9) WAGONER G., Proc. 4th conf. Carbon, Pergamon Press, p. 197 (1960)

(10) Mc CLURE J.N., Y. YAFET, Proc. 5th conf. Carbon, Pergamon Press, vol. 1, 22, (1962)

(11) PACAULT A., J. UEBERSFELD, G. THEOBALD, M. CERUTTI, C.R. Acad. Sci. Paris, 261, 3589 (1965)

(12) OVERHAUSER A.W., Phys. Rev. 89, 689 (1953)

(13) PINES D., C.P. SLICHTER, Phys. Rev. 100, 1024 (1955)

(14) DELHAES P., C.R. Acad. Sci. Paris 265, p. 275 (1967)

(15) KESTER T., Rapport CEA R. 1383 (1969)
MROZOWSKI S., Carbon 3, 305 (1965)

(16) LAMBERT B., Thèse 3ème cycle, Bordeaux (1970)

(17) SINGER L.S., G. WAGONER, Proc. of 5th conf. Carbon, Pergamon Press (1963)

(18) DELHAES P., Thèse d'Etat, Bordeaux (1965)

(19) MARCHAND A., Les carbones, T1, Masson ed. (1965)

(20) CASTANG-COUTOU M.F., Thèse 3ème cycle (1970)

(21) MARCHAND A., Carbon, 7, 329 (1969)

- CONCLUSION -

Les dispositifs de variation thermique que nous avons mis au point nous ont permis de réaliser des mesures de RPE sur quelques échantillons de noirs de carbone P33 entre 300 et 4,2° K.

L'interprétation des résultats obtenus nous a conduit à rapprocher le cas des carbones de celui des "alliages dilués". Cette analogie nous a amené à supposer l'existence, dans les carbones, d'un schéma d'interaction permettant de justifier les relations d'additivité sur la susceptibilité paramagnétique et le facteur g antérieurement proposées par certains auteurs, mais également de prévoir une relation d'additivité semblable sur la largeur de raie.

Par application de ces relations, nous avons déterminé les grandeurs intrinsèques à 0° K liées aux électrons de conduction. Nous avons alors montré que l'analyse des anisotropies de facteur g et de susceptibilité diamagnétique confirme qualitativement les résultats antérieurs. En outre, nous avons mis en évidence une corrélation analogue avec l'anisotropie de largeur de raie.

Le rapprochement avec le problème des "alliages dilués" nous a ainsi permis d'inscrire le phénomène de la RPE des carbones dans un cadre plus général et de préciser certaines notions :

- le problème de l'existence de centres paramagnétiques localisés doit pouvoir être rapproché des conditions d'existence des moments magnétiques localisés dans les alliages ;
- les lois d'additivité ne sont que des relations approchées, valables dans le cadre d'une approximation bien définie (l'approximation "adiabatique"). Elles sont vérifiées dans le domaine de température considéré (de 300° K à 4,2° K), mais il devrait être possible de les mettre en défaut à températures plus basses.

En définitive, l'interprétation finale de cette étude s'est heurtée essentiellement à la difficulté de résoudre les problèmes théoriques posés par les solides non cristallins, difficulté liée essentiellement à la non périodicité du réseau. Il serait d'un grand intérêt d'étudier le graphite qui est un

solide cristallin aux basses températures afin de trouver une interprétation satisfaisante du facteur g et de la largeur de raie dans ce cas idéal d'une structure périodique.

Enfin, on pourrait envisager la création, dans ce solide bien défini de moments magnétiques localisés en introduisant des impuretés "magnétiques" (métaux de transition, par exemple) en quantités connues, afin de comparer les interactions entre centres paramagnétiques localisés et électrons de conduction dans les deux cas.

- ANNEXE -

Calculs de g_m, T_{1eff}, T_{2eff}

Les équations de départ sont les suivantes :

$$\{III.21\} \quad \begin{cases} \dfrac{d\vec{M}_s}{dt} = \gamma_s \vec{M}_s \wedge \left[\vec{H} + \lambda \vec{M}_d\right] - \dfrac{\vec{M}_s - \vec{M}_s^{\circ}}{T_{sl}} - \dfrac{\vec{M}_s}{T_{sd}} + \dfrac{\vec{M}_d}{T_{ds}} \\ \dfrac{d\vec{M}_d}{dt} = \gamma_d \vec{M}_d \wedge \left[\vec{H} + \lambda \vec{M}_s\right] - \dfrac{\vec{M}_d - \vec{M}_d^{\circ}}{T_{dl}} - \dfrac{\vec{M}_d}{T_{ds}} + \dfrac{\vec{M}_s}{T_{sd}} \end{cases}$$

où $\vec{H} = \vec{H}_o + \vec{H}_1$ $\quad \vec{H}_o$ champ magnétique statique ; $\vec{H}_1$ champ magnétique de radiofréquence

Nous avons vu que nous **nous plaçons dans l'approximation** d'un modèle adiabatique

$$(T_{sl}, T_{dl}) >> (T_{ds}, T_{sd})$$

et de rapports gyromagnétiques γ_s et γ_d très voisins. Ceci conduit à :

a) les magnétisations instantanées $\vec{M}_s(t)$ et $\vec{M}_d(t)$ sont parallèles

b) la magnétisation instantanée présentée par la substance $\vec{M}(t)$ est la somme des magnétisations instantanées $\vec{M}_s(t)$ et $\vec{M}_d(t)$.

$$\{III.26\} \quad \vec{M}(t) = \vec{M}_s(t) + \vec{M}_d(t)$$

Il en résulte qu'à l'équilibre thermique :

$$\{III.30\} \quad M^{\circ} = M_s^{\circ} + M_d^{\circ}$$

La conséquence principale de ces approximations est la disparition des deux termes $\lambda \vec{M}_d$ et $\lambda \vec{M}_s$ dans les équations de départ.

Comme dans la résolution des équations de BLOCH (cf. I.1.3.4), on se repère à un référentiel (O, x' y' z') tournant autour de Oz tel que Ox' soit parallèle à $\vec{H}_1$. Les équations deviennent ($\vec{M}_s$ et $\vec{M}_d$ étant à présent les magnétisations dans le référentiel tournant) :

$$\{A.1\} \qquad \frac{d\vec{M}_s}{dt} = \gamma_s \vec{M}_s \wedge \vec{H}_s - \frac{\vec{M}_s - \vec{M}_s^{\circ}}{T_{sl}} - \frac{\vec{M}_s}{T_{sd}} + \frac{\vec{M}_d}{T_{ds}}$$

$$\{A.2\} \qquad \frac{d\vec{M}_d}{dt} = \gamma_d \vec{M}_d \wedge \vec{H}_d - \frac{\vec{M}_d - \vec{M}_d^{\circ}}{T_{dl}} - \frac{\vec{M}_d}{T_{ds}} + \frac{\vec{M}_s}{T_{sd}}$$

avec $\gamma_s \vec{H}_s = (\gamma_s H_o + \omega)\vec{k} + \gamma_s H_1 \vec{i}'$

et $\gamma_s \vec{H}_d = (\gamma_d H_o + \omega)\vec{k} + \gamma_d H_1 \vec{i}'$

Si l'on pose $\omega_s = -\gamma_s H_o$ $\quad \Delta\omega_s = \omega - \omega_s$ $\quad \omega_{1s} = -\gamma_s H_1$

$\omega_d = -\gamma_d H_o$ $\quad \Delta\omega_d = \omega - \omega_d$ $\quad \omega_{1d} = -\gamma_d H_1$

il vient en écrivant les six équations obtenues en projetant les équations vectorielles {A.1} et {A.2} sur les trois axes :

$$\{A.3\} \qquad \frac{dM_s^x}{dt} = M_s^y \Delta\omega_s - \frac{M_s^x}{T_{sl}} - \frac{M_s^x}{T_{sd}} + \frac{M_d^x}{T_{ds}}$$

$$\{A.4\} \qquad \frac{dM_s^y}{dt} = -M_s^x \Delta\omega_s - \frac{M_s^y}{T_{sl}} - \frac{M_s^y}{T_{sd}} + \frac{M_d^x}{T_{ds}} - \omega_{1s} M_s^z$$

$$\{A.5\} \qquad \frac{dM_s^z}{dt} = \omega_{1s} M_s^y - \frac{M_s^z - M_s^{\circ}}{T_{sl}} - \frac{M_s^z}{T_{sd}} + \frac{M_d^z}{T_{ds}}$$

$$\{A.6\} \qquad \frac{dM_d^x}{dt} = M_d^y \Delta\omega_s - \frac{M_d^y}{T_{dl}} - \frac{M_d^x}{T_{ds}} + \frac{M_s^x}{T_{sd}}$$

$$\{A.7\} \qquad \frac{dM_d^y}{dt} = -M_d^x \Delta\omega_s - \frac{M_d^y}{T_{dl}} - \frac{M_d^y}{T_{ds}} + \frac{M_s^y}{T_{sd}} - \omega_{1d} M_d^z$$

$$\{A.8\} \qquad \frac{dM_d^z}{dt} = \omega_{1d} M_d^y - \frac{M_d^z - M_d^{\circ}}{T_{dl}} - \frac{M_d^z}{T_{ds}} + \frac{M_s^z}{T_{sd}}$$

Si l'on se place dans le cas d'un passage lent de BLOCH (cf. chapitre I.3.4)

$$\{A.9\} \qquad \frac{dM_s^x}{dt} = \frac{dM_s^y}{dt} = \frac{dM_s^z}{dt} = \frac{dM_d^x}{dt} = \frac{dM_d^y}{dt} = \frac{dM_d^z}{dt} = 0$$

et les équations deviennent :

$$\{A.10\} \qquad M_s^y \Delta\omega_s - \frac{M_s^x}{T_{sl}} - \frac{M_s^x}{T_{sd}} + \frac{M_d^x}{T_{ds}} = 0$$

$$\{A.11\} \qquad - M_s^x \Delta\omega_s - \frac{M_s^y}{T_{sl}} - \frac{M_s^y}{T_{sd}} + \frac{M_d^y}{T_{ds}} - \omega_{1s} M_s^z = 0$$

$$\{A.12\} \qquad \omega_{1s} M_s^y - \frac{M_s^z - M_s^o}{T_{sl}} - \frac{M_s^z}{T_{sd}} + \frac{M_d^z}{T_{ds}} = 0$$

$$\{A.13\} \qquad M_d^y \Delta\omega_d - \frac{M_d^x}{T_{dl}} - \frac{M_d^x}{T_{ds}} + \frac{M_s^y}{T_{sd}} = 0$$

$$\{A.14\} \qquad - M_d^x \Delta\omega_s - \frac{M_d^y}{T_{dl}} - \frac{M_d^y}{T_{ds}} + \frac{M_s^y}{T_{sd}} - \omega_{1d} M_d^z = 0$$

$$\{A.15\} \qquad \omega_{1d} M_d^y - \frac{M_d^z - M_d^o}{T_{dl}} - \frac{M_d^z}{T_{ds}} + \frac{M_s^z}{T_{sd}} = 0$$

1) Calcul de g_m et T_{2eff}

Reprenons les équations {A.10} et {A.13} ; dans l'approximation $(T_{sl}, T_{dl}) >> (T_{ds}, T_{sd})$ ces équations se simplifient :

$$\{A.16\} \qquad M_s^y \Delta\omega_s - \frac{M_s^x}{T_{sd}} + \frac{M_d^x}{T_{ds}} = 0$$

$$\{A.17\} \qquad M_d^y \Delta\omega_d - \frac{M_d^x}{T_{ds}} + \frac{M_s^x}{T_{sd}} = 0$$

Il vient dans ces conditions, en additionnant ces deux relations :

$$\{A.18\} \qquad M_s^y \Delta\omega_s + M_d^y \Delta\omega_d = 0$$

Soit

$$\{A.19\} \qquad \frac{M_d^y}{M_s^y} = - \frac{\Delta\omega_d}{\Delta\omega_s}$$

Les magnétisations $\vec{M}_s(t)$ et $\vec{M}_d(t)$ étant parallèles, leurs composantes suivant les trois axes sont dans le même rapport, ce qui permet d'écrire également pour les composantes suivant l'axe Ox' :

{A.20} $$\frac{M_d^x}{M_s^x} = -\frac{\Delta\omega_d}{\Delta\omega_s}$$

Nous allons exprimer les composantes desmagnétisations $\vec{M}_s$ et $\vec{M}_d$ en fonction de la magnétisation totale $\vec{M}$.

En effet {III.26} permet, en outre, d'écrire :

{A.21} $$M^x = M_s^x + M_d^x$$

{A.22} $$M^y = M_s^y + M_d^y$$

{A.23} $$M^z = M_s^z + M_d^z$$

M^x, M^y et M^z étant les composantes suivant les trois axes de la magnétisation totale.

En rapprochant les équations {A.19} et {A.22} :

{A.24} $$M_d^y = \frac{\Delta\omega_s}{\omega_d - \omega_s} M^y$$

{A.25} $$M_s^y = \frac{\Delta\omega_d}{\omega_s - \omega_d} M^y$$

En effectuant de même pour les équations {A.20}et {A.21}, il vient :

{A.26} $$M_d^x = \frac{\Delta\omega_s}{\omega_d - \omega_s} M^x$$

{A.27} $$M_s^x = \frac{\Delta\omega_d}{\omega_s - \omega_d} M^x$$

L'expression {A.16} devient alors :

{A.28} $$\frac{\Delta\omega_s \Delta\omega_d}{\omega_s - \omega_d} M^y - \frac{\Delta\omega_d}{\omega_s - \omega_d} \left[\frac{1}{T_{sd}} + \frac{\Delta\omega_s}{\Delta\omega_d} \frac{1}{T_{ds}} \right] M^x = 0$$

Soit en simplifiant :

$$\{A.29\} \qquad \Delta\omega_s \, \Delta\omega_d \, M^y - \left(\frac{\Delta\omega_d}{T_{sd}} + \frac{\Delta\omega_s}{T_{ds}}\right) M^x = 0$$

Or, nous avons vu que :

$$\{III.19\} \qquad \frac{T_{ds}}{T_{sd}} = \frac{\chi_d}{\chi_p} = \chi_r$$

donc l'équation {A.29} devient :

$$\{A.30\} \qquad \Delta\omega_s \, \Delta\omega_d \, M^y - \frac{1}{T_{ds}} \left[\Delta\omega_s + \chi_r \, \Delta\omega_d\right] M^x = 0$$

Evaluons séparément chaque terme de cette expression :

- D'une part :

$$\{A.31\} \qquad \Delta\omega_s + \chi_r \, \Delta\omega_d = \omega(1 + \chi_r) - (\omega_s + \chi_r \, \omega_d)$$

Si l'on pose alors $\omega_m = \dfrac{\omega_s + \chi_r \, \omega_d}{1 + \chi_r}$ {A.32}

$$\{A.33\} \qquad \Delta\omega_s + \chi_r \, \Delta\omega_d = (1 + \chi_r) \, (\omega - \omega_m)$$

- D'autre part :

$$\Delta\omega_s \, \Delta\omega_d = (\omega - \omega_s) \, (\omega - \omega_d)$$

$$= \left[\omega^2 - \omega(\omega_s + \omega_d) + \omega_s \, \omega_d\right]$$

On peut écrire :

$$\omega_s + \omega_d = 2 \, \frac{\omega_s + \chi_r \, \omega_d}{1 + \chi_r} + (\omega_s - \omega_d) \, \frac{\chi_r - 1}{\chi_r + 1}$$

Or γ_s et γ_d sont très voisins, donc $(\omega_s - \omega_d) \ll (\omega_s, \omega_d)$

On peut alors écrire :

$$\omega_s + \omega_d \simeq 2\,\frac{\omega_s + \chi_r\,\omega_d}{1 + \chi_r}$$

$$\{A.34\} \qquad \omega_s + \omega_d \simeq 2\,\omega_m$$

De même :

$$\omega_s\,\omega_d = \frac{\omega_s^2 + 2\,\chi_r\,\omega_s\,\omega_d + \chi_r^2\,\omega_d^2}{(1 + \chi_r)^2} + (\omega_s - \omega_d)\,\frac{\omega_d\,\chi_r^2 - \omega_s}{(1 + \chi_r)^2}$$

et dans l'approximation de rapports gyromagnétiques voisins :

$$\omega_s\,\omega_d \simeq \frac{\omega_s^2 + 2\,\chi_r\,\omega_d\,\omega_s + \chi_r^2\,\omega_d^2}{(1 + \chi_r)^2}$$

Soit : $\{A.35\}$ $\qquad \omega_s\,\omega_d \simeq \omega_m^2$

Compte tenu de {A.34} et {A.35} :

$$\Delta\omega_s\,\Delta\omega_d \simeq \omega^2 - 2\,\omega\,\omega\,m + \omega_m^2$$

$$\{A.36\} \qquad \Delta\omega_s\,\Delta\omega_d \simeq (\omega - \omega_m)^2$$

L'expression {A.30} devient, dans ces conditions :

$$\{A.37\} \qquad M^y\,(\omega - \omega_m) - M^x\,\frac{(1 + \chi_r)}{T_{ds}} = 0$$

qui est à rapprocher de l'équation correspondante de BLOCH (cf. I.1.3.4)

$$M^y\,(\omega - \omega_o) - \frac{M^x}{T_2} = 0$$

décrivant la résonance d'un système de spins à la fréquence ω_o et de relaxation transversale T_2.

On peut alors en déduire que l'équation {A.37} décrit la résonance d'un système de spins d'une espèce unique à la fréquence ω_m et que l'on peut définir un temps de relaxation transversal:

$$\{A.38\} \qquad T_{2eff} = \frac{T_{ds}}{1 + \chi_r}$$

Ainsi, les résonances des deux systèmes de spins en interaction forte se réduisent à une raie de résonance unique dont la position est égale à :

$$\{A.32\} \qquad \omega_m = \frac{\omega_s + \chi_r \omega_d}{1 + \chi_r}$$

et on peut définir pour l'ensemble de ces deux systèmes de spins une relaxation effective transversale unique :

$$\{A.38\} \qquad T_{2eff} = \frac{T_{ds}}{1 + \chi_r}$$

2) Calcul de T_{1eff}

Reprenons les équations {A.12} et {A.13}

$$\{A.12\} \qquad + \omega_{1s} M_s^y - \frac{M_s^z - M_s^\circ}{T_{sl}} - \frac{M_s^z}{T_{sd}} + \frac{M_d^z}{T_{ds}} = 0$$

$$\{A.15\} \qquad + \omega_{1d} M_d^y - \frac{M_d^z - M_d^\circ}{T_{dl}} - \frac{M_d^z}{T_{ds}} + \frac{M_s^z}{T_{sd}} = 0$$

Nous allons modifier ce couple d'équations de façon à retrouver des équations analogues à celles de BLOCH.
Pour cela, on part de l'équation {A.12} de laquelle on tire M_d^z:

$$\{A.39\} \qquad M_d^z = - T_{ds} M_s^y \omega_{1s} + \frac{M_s^z - M_s^\circ}{T_{sl}} T_{ds} + M_s^z \frac{T_{ds}}{T_{sd}}$$

en rappelant que :

$$\{III.19\} \qquad \chi_r = \frac{T_{ds}}{T_{sd}} = \frac{M_d^\circ}{M_s^\circ} = \frac{\chi_d}{\chi_p}$$

$$\{A.40\} \qquad M_d^{\,z} = -\,\omega_{1s}\, T_{ds}\, M_s^{\,y} + \frac{M_s^{\,z} - M_s^{\,\circ}}{T_{sl}}\, T_{ds} + \chi_r\, M_s^{\,z}$$

De la même manière, à partir de l'équation {A.15}, on tire également $M_d^{\,z}$:

$$\{A.41\} \qquad M_d^{\,z} = \frac{1}{\frac{1}{T_{dl}} + \frac{1}{T_{ds}}} \left[\omega_{1d}\, M_d^{\,y} + \frac{M_d^{\,\circ}}{T_{dl}} + \frac{M_s^{\,z}}{T_{sd}} \right]$$

$$\{A.42\} \qquad M_d^{\,z} = \omega_{1d}\, M_d^{\,y}\, \frac{T_{dl}\, T_{ds}}{T_{dl}+T_{ds}} + M_d^{\,\circ}\, \frac{T_{ds}}{T_{dl}+T_{ds}} + M_s^{\,z}\, \frac{\chi_r\, T_{dl}}{T_{ds}+T_{dl}}$$

Des expressions {A.40} et {A.42} il vient, en les égalant :

$$\{A.43\} \qquad M_s^{\,z} \left[\frac{T_{ds} + \chi_r\, T_{sl}}{T_{sl}} - \frac{\chi_r\, T_{dl}}{T_{ds}+T_{dl}} \right] = \omega_{1d}\, M_d^{\,y}\, \frac{T_{dl}\, T_{ds}}{T_{dl}+T_{ds}} + T_{ds} M_s^{\,y} \omega_{1s} + \frac{M_d^{\,\circ}\, T_{ds}}{T_{dl}+T_{ds}} + \frac{M_s^{\,\circ}\, T_{ds}}{T_{sl}}$$

Compte tenu de {III.19} il vient alors :

$$\{A.44\} \qquad M_s^{\,z}\, \frac{T_{ds}(T_{ds} + T_{dl} + \chi_r\, T_{sl})}{T_{sl}(T_{ds}+T_{dl})} = +\,\omega_{1d}\, M_d^{\,y}\, \frac{T_{dl}\, T_{ds}}{T_{dl}+T_{ds}} + T_{ds}\omega_{1s} M_s^{\,y} + M_s^{\,\circ}\, \frac{T_{ds}(T_{ds} + T_{dl} + \chi_r\, T_{sl})}{(T_{dl}+T_{ds})\, T_{sl}}$$

Ou encore en mettant en facteur $(M_s^{\,z} - M_s^{\,\circ})$

$$\{A.45\} \qquad \frac{M_s^{\,z} - M_s^{\,\circ}}{\frac{T_{sl}(T_{ds}+T_{dl})}{T_{ds}+T_{dl}+\chi_r\, T_{sl}}} = +\,\omega_{1d}\, M_d^{\,y}\, \frac{T_{dl}}{T_{dl}+T_{ds}} + \omega_{1s}\, M_s^{\,y}$$

Si l'on se place dans l'approximation du modèle adiabatique $(T_{sl}, T_{dl}) >> (T_{sd}, T_{ds})$ l'expression précédente se réduit à :

$$\frac{M_s^{\,z} - M_s^{\,\circ}}{\frac{T_{sl}\, T_{dl}}{T_{dl}+\chi_r\, T_{sl}}} \simeq (\omega_{1d}\, M_d^{\,y} + \omega_{1s}\, M_s^{\,y})$$

ou encore :

$$\{A.47\} \qquad M_s^z - M_s^\circ \simeq (\omega_{1d} M_d^y + \omega_{1s} M_s^y) \frac{T_{sl} T_{dl}}{T_{dl} + \chi_r T_{sl}}$$

Un calcul analogue conduit à :

$$\{A.48\} \qquad M_d^z - M_d^\circ \simeq (\omega_{1d} M_d^y + \omega_{1s} M_s^y) \frac{\chi_r T_{sl} T_{dl}}{T_{dl} + \chi_r T_{sl}}$$

Si l'on fait la somme des équations {A.47} et {A.48} il vient :

$$\{A.49\} \qquad (M_s^z + M_d^z) - (M_s^\circ + M_d^\circ) = (\omega_{1d} M_d^y + \omega_{1s} M_s^y) \frac{(1 + \chi_r) T_{sl} T_{dl}}{T_{dl} + \chi_r T_{sl}}$$

Or, nous avons posé :

$$\gamma_d \simeq \gamma_s \simeq \gamma_m \quad \text{d'où} \quad \omega_{1d} \simeq \omega_{1s} \simeq \omega_{1m} = \frac{\omega_{1s} + \chi_r \omega_{1d}}{1 + \chi_r}$$

Comme, en outre : $M_s^z + M_d^z = M^z$

$$M_s^\circ + M_d^\circ = M^\circ$$

Il vient :

$$\{A.50\} \qquad M^z - M^\circ = \omega_{1m} M^y \frac{(1 + \chi_r) T_{sl} T_{dl}}{T_{dl} + \chi_r T_{sl}}$$

Cette équation est à rapprocher de l'équation analogue de la théorie de BLOCH : (cf. I.1.3.4).

$$\frac{M^z - M^\circ}{T_1} = M^y \omega_1$$

On en déduit que l'on peut définir un temps de relaxation analogue à T_1 :

$$\{A.51\} \qquad T_{1eff} = \frac{(1 + \chi_r) T_{sl} T_{dl}}{T_{dl} + \chi_r T_{sl}}$$

ou, en définitive :

$$\{A.52\} \qquad T_{1eff}^{-1} = \frac{1}{(1 + \chi_r) T_{sl}} + \frac{\chi_r}{(1 + \chi_r) T_{dl}}$$

- E R R A T A -

p. 1 ligne 6 lire "le langage"

p. 5 ligne 1 lire "Processus indirect ou RAMAN"

p. 37 ligne 12 lire : $\chi_p = - \mu_B^2 \int_{-\infty}^{+\infty} N(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE$

p. 42 ligne 4 lire : $g = x\, g_{cond} + (1 - x)\, g_{loc}$

p. 62 lignes 29-30 lire "Mais son exploitation dans le cadre de l'étude de ces alliages...."

p. 66 lire [III-6] $T_1^{-1} = (4\pi/h)\, J^2\, N^2\, (E_F)\, kT$

p. 72 lire :

III-18 $$\begin{cases} \frac{d\vec{M}_s}{dt} = \gamma_s \vec{M}_s \wedge (\vec{H} + \lambda \vec{M}_d) - \frac{1}{T_{s\ell}} (\vec{M}_s - \vec{\bar{M}}_s) - \frac{\chi_r \vec{M}_s - \vec{M}_d}{T_{ds}} + D\nabla^2 \vec{M}_s \end{cases}$$

p. 79 Bibliographie réf (9) : lire "KNIGHT"

p. 90 lire :

[IV-24] $$g_{déloc} = g_{cst} + \frac{\Delta g_o}{3} \left(1 - \exp - \frac{T'_o}{T}\right)$$

[IV-25] $$S_{déloc} = S_{cst} + \frac{\Delta' S_o}{3} \left(1 - \exp - \frac{T''_o}{T}\right)$$

p. 91 ligne 5 lire $\chi_p = \chi_{po} = \mu_B^2\, N(\xi_o)$

p. 93 lire dans le tableau 1 colonnes 2 et 3

χ_{po}	C
10^{-8} uem CGS g^{-1}	10^{-8} uem CGS $°K\ g^{-1}$

[IV-33] $$g = \frac{A}{A+BT} g_{loc} + \frac{BT}{A+BT} \left[g_{cst} + \frac{\Delta g_o}{3} \left(1 - \exp - \frac{T'_o}{T}\right) \right]$$

p. 95 lire dans le tableau 2 colonne 4 Δg_o

p. 97 lire :

[IV-34] $$S = \frac{A}{A+BT} S_{loc} + \frac{BT}{A+BT} \left[S_{cst} + \frac{\Delta' S_o}{3} \left(1 - \exp - \frac{T''_o}{T}\right) \right]$$

p. 101 lire dans le tableau 4 colonne 3 -Ko

Vu et approuvé

Bordeaux, le 1970

Le Président du Conseil Transitoire de Gestion,

A. MARCHAND